

**Titan- und vanadiuminduzierte Gitter
beim Bor**

Kurt Polborn

1975

Titan- und vanadiuminduzierte Gitter beim Bor

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereich Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Kurt Polborn

aus

München

München 1975



Berichterstatter:

1. Prof. Dr. E. Amberger
2. Prof. Dr. H.-P. Boehm

Tag der mündlichen Prüfung:

3. März 1975

Die vorliegende Arbeit entstand von März 1972 bis Oktober 1974 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Eberhard Amberger im Institut für Anorganische Chemie der Universität München.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater,

Herrn Prof. Dr. Eberhard A m b e r g e r

der diese Arbeit mit vielen wertvollen Anregungen begleitete und durch zahlreiche fruchtbare Diskussionen ermöglichte.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Für Irmgard und Mattias

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 <u>Überblick</u>	1
2 <u>Strukturchemische Grundlagen und Diskussion</u> <u>der wichtigsten Bor- und borreichen Metallbo-</u> <u>ridphasen</u>	3
2.1 Einleitung	3
2.2 Übersicht über vorkommende Bor- und Metallbo- ridphasen	5
2.2.1 Das Ikosaeder als gemeinsames Strukturelement in Bor-Metall-Phasen, die sich von Bormodifi- kationen ableiten	6
2.2.2 Das Oktaeder als Strukturelement in dreidimen- sionalen Bor-Netzwerken	13
2.2.3. Das Kuboktaeder als Strukturelement in dreidi- mensionalen Bor-Netzwerken	17
2.2.4 Die Strukturen von CrB_4 und MnB_4	20
2.3. Die Strukturen der Modifikationen des Bors und sich von diesen ableitenden Bor-Metall-Phasen	22
2.3.1 Das α -rhomboedrische Bor	22
2.3.2 Das β -rhomboedrische Bor	24
2.3.3 Das I-tetragonale (α -tetragonale) Bor	29
2.3.4 Das II-tetragonale Bor	38
2.3.5 Das amorphe Bor	39
2.3.6 Hektoboride	40
2.3.7 Das Phasen-System Bor-Titan	43
2.3.8 Das System Bor-Vanadium	45
3 <u>Aufgabenstellung</u>	47
4 <u>Beschreibung und Interpretation der Ergebnisse</u>	50
4.1. Beschreibung und Interpretation der experimen- tellen Ergebnisse	50
4.1.1 Abscheidung von röntgenamorphem Bornitrid auf Graphit durch Pyrolyse von 2.4.6.-Trichlorbor- azol	50
4.1.2 Abscheidungen durch Pyrolyse von $\text{BX}_3/\text{TiX}_4/\text{H}_2$ - Gemischen (X = Halogen)	52

4.1.2.1	Abscheidungen durch Pyrolyse von $\text{BBr}_3/\text{TiJ}_4/\text{H}_2$ -Gemischen (<u>Versuche 2 - 9</u>)	54
4.1.2.2	Abscheidungen durch Pyrolyse von BCl_3/H_2 - und TiCl_4/H_2 -Gemischen (<u>Versuche 10 - 12</u>)	65
4.1.2.3	Abscheidungen durch Kopyrolyse von $\text{BCl}_3/\text{TiCl}_4/\text{H}_2$ -Gemischen (<u>Versuche 13 - 20</u>)	67
4.1.2.4	Abscheidung durch Pyrolyse eines BJ_3/TiJ_4 -Gemisches im Vakuum (<u>Versuch 1</u>)	76
4.1.3	Abscheidungen durch Pyrolyse $\text{BCl}_3/\text{VCl}_4/\text{H}_2$ -Gemischen (<u>Versuche 21 - 28</u>)	77
4.2.	Röntgenstrukturanalyse der Phasen B_{50}Ti_x und B_{50}V_x	87
4.2.1	Röntgenstrukturanalyse von B_{50}Ti_x	87
4.2.1.1	Strukturbeschreibung der Phase $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_{1.87}$..	107
4.2.1.2	Überlegungen zur elektronischen Struktur der Phase $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_{1.87}$	114
4.2.2.	Strukturbestimmung der Phase $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{V}_{1.53}$	118
4.2.2.1	Strukturbeschreibung der Phase $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{V}_{1.53}$..	118
4.3.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse ..	124
5	<u>Versuchsapparaturen, Versuchsführung und Untersuchungsmethoden</u>	145
5.1	Apparatur zur Darstellung von BN-Überzügen auf Graphit	145
5.2	Apparatur zur Kopyrolyse von $\text{BCl}_3/\text{TiCl}_4(\text{VCl}_4)/\text{H}_2$ -Gemischen	146
5.3	Apparatur zu Kopyrolyse von $\text{BBr}_3/\text{TiJ}_4/\text{H}_2$ -Gemischen	147
5.4	Apparatur zur Pyrolyse von BJ_3/TiJ_4 -Gemischen im Vakuum	147
5.5	Versuchsführung	152
5.6	Untersuchungsmethoden	154
5.6.1	Mikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	154
5.6.2	Dichtebestimmungen	155
5.6.3	Röntgenographische Untersuchungen	156
5.6.4	Analysen	160
6	<u>Ausgangssubstanzen</u>	162
6.1	Borhalogenide	162
6.2	Metallhalogenide	163

	Seite
6.3	Reinstgase 164
6.4	Weitere Ausgangsstoffe 164
7	<u>Versuche 1 - 28</u> 164
8	<u>Anhang</u>
	Tabellen der η -Werte aller dargestellten Phasen 173
9	<u>Literaturverzeichnis</u> 178

1. Überblick

- (a) Borreiche Metallboride mit Bornetzwerken werden in einem Einleitungskapitel beschrieben. Das Schwergewicht der Beschreibung liegt bei Metallboriden, deren Strukturen sich von bekannten Bormodifikationen ableiten.
- (b) Die optimalen Bildungsbedingungen für zwei neue Metallboride mit I-tetragonaler Struktur, $B_{50}Ti_x$ und $B_{50}V_x$ ($x \approx 1 - 2$) wurden ermittelt.
- (c) Durch thermische Aufwachsverfahren bei Temperaturen weit unterhalb der Schmelzpunkte beider Komponenten, wurden kristalline Phasen aus den Systemen B-Ti und B-V hergestellt, die sich vom sogenannten I-tetragonalen Bor ableiten.
- (d) Das von J.L. Hoard (7) beschriebene I-tetragonale Gitter entsteht bei Kopyrolysen zwischen 1100 und 1250°C nur, wenn geringe Mengen der Metallkomponente dem Borhalogenid/Wasserstoff-Gemisch beigegeben werden. Bei höherem Anteil der Metallkomponente im Synthesegas entstehen die im gesamten Temperaturbereich thermodynamisch stabilen Metalldiboride, neben amorphem bzw. teilweise B-rhomboedrischem Bor. Ein Verlassen des oben angegebenen Temperaturbereiches führt ebenfalls zur Begünstigung der Diboride TiB_2 und VB_2 .
- (e) Die Struktur beider Phasen wurde röntgenographisch an Einkristallen bestimmt. In der Elementarzelle befinden sich in bisphenoidaler Anordnung 4 B_{12} -Ikosaeder, Zentrum 4(e) der Raumgruppe $P4_2/nm$, die durch Einzelboratome, Punktlage 2(b), verknüpft sind. In

diesem dreidimensionalen Bornetzwerk befinden sich große Hohlräume, Punktlage 2(a), die mit den Metallatomen statistisch besetzt sind. Wichtiges Strukturelement beider Phasen sind lineare Metall-Einzelboratom-Ketten parallel zur c-Achse. Ein Elektronentransfer vom Metallatom zum Einzelboratom über das Ikosaederborgerüst wird im Falle der Phase $B_{50}Ti_x$ diskutiert. Bei der Phase $B_{50}V_x$ gibt es Hinweise auf einen teilweisen Elektronentransfer längs der linearen B-V-B-V-Ketten. Es gelang der Nachweis einer Stabilisierung von Einzelboratomen auf der Punktlage 2(b), sofern durch benachbarte Metallatome auf 2(a) Elektrendichte zu diesen Einzelboratomen transferiert werden kann. Elektronisch werden diese Einzelboratome zu Pseudo-Kohlenstoffatomen.

- (f) Die Ergebnisse dieser ersten Einkristall-Röntgenstrukturanalysen binärer Metallboride mit I-tetragonaler Struktur wurden in Beziehung zu den veröffentlichten Befunden anderer Boride mit I-tetragonaler Struktur gesetzt.

2. Strukturchemische Grundlagen und Diskussion der wichtigsten Bor- und borreichen Metallboridphasen.

2.1. Einleitung.

Eine Durchsicht der Veröffentlichungen über die Darstellung des reinen Bors führt dazu, daß man erst ab ca. 1945 mit dem Vorliegen von kristallinem Bor hinreichender Reinheit ($> 99.5\%$) rechnen kann. Ende der Fünfziger Jahre konnten dann auch in Bezug auf die Strukturchemie des Bors und der borreichen Boride wesentliche Fortschritte erzielt werden. Das Schlüsselproblem ist heute weniger die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen, als vielmehr die Darstellung derselben unter sehr reinen, konstanten und reproduzierbaren Bedingungen und deren Analyse. Die Ordnung dieses komplexen Gebietes kann nur in dem Maße erschlossen werden, in dem es gelingt die experimentellen Bedingungen der Darstellung von reinen Borphasen und borreicher Metallboridphasen in den Griff zu bekommen und die analytischen Probleme bei den untersuchten Phasen gelöst werden. So zeigt beispielsweise eine Durchsicht der Veröffentlichungen auf dem Gebiet der binären Al-B-Phasen und der ternären Al-B-C-Phasen, soweit borreiche Phasen mit Borikosaedern betrachtet werden, daß das Problem eher auf der chemischen denn der kristallographischen Seite liegt. Die untersuchten Einkristalle wurden zwar genau vermessen, über ihre Zusammensetzung gibt es jedoch widersprüchliche Angaben (1).

Bor bildet mit nahezu allen Elementen des Periodensystems sehr stabile Verbindungen. Hierin liegt der Haupt-

grund für die Schwierigkeiten bei der Aufklärung der Strukturen der Modifikationen des reinen Bors und der borreichen Boride. Zwar wurde Bor bereits 1808 von H. Davy (2) in England und J.L. Gay-Lussac und L.J. Thenard (3) in Frankreich entdeckt, jedoch lag erst 1909 durch E. Weintraub (4) ein einigermaßen reines, mikrokristallines Bor-Präparat vor. Die Festkörperchemie des Bors im 19. Jahrhundert dürfte im wesentlichen eine Chemie der borreichen Boride gewesen sein. Komplizierend wirkte auch die ausgeprägte Polymorphie des elementaren Bors. J.L. Hoard und A.E. Newkirk (5) untersuchten 1959 die Polymorphie des Bors und stellten fest, daß bis dahin 4 definierte und 4 weniger gesicherte Bormodifikationen in der Literatur beschrieben worden waren. Die bis ca. 1500°C überwiegend kinetisch kontrollierten Abscheidungen einzelner Bormodifikationen und auch deren thermodynamische Stabilität überschneiden sich teilweise erheblich, so daß es bis heute unmöglich ist ein abgesichertes "Zustandsdiagramm des elementaren Bors" anzugeben.

Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag zur Diskussion der Stabilisierung und Induzierung des von A.W. Laubengayer 1943 (6) beschriebenen und 1958 von J.L. Hoard (7) strukturbestimmten sogenannten I-tetragonalen Bor. E. Amberger und et al (8,9) konnten diese Phase als Borid identifizieren und aus dem Kreis der bei Gasphasenabscheidungen entstehenden Bormodifikationen ausscheiden. Die von J.L. Hoard vorgeschlagene Struktur (7) ist jedoch durch die Metallatome Titan und Vanadium stabilisierbar, wie diese Arbeit zeigt.

2.2. Übersicht über vorkommende Bor- und Metallboridphasen.

Im angeregten Zustand besitzt Bor die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$. Ein p-Orbital ist unbesetzt und für die Akzeptoreigenschaften von Bor verantwortlich. Einfache Borhalogenide BX_3 sind sp^2 -hybridisiert und gleichen ihren Elektronenmangel durch Ausbildung von π -Bindungsanteilen (Elektronentransfer von besetzten p-Orbitalen des Halogens in das nichtbesetzte p-Orbital des Bors) aus, oder erreichen ihre elektronische Absättigung durch Aufnahme eines nukleophilen Teilchens unter Erhöhung der Koordinationszahl von 3 auf 4 und Übergang vom sp^2 - in den sp^3 -hybridisierten Zustand (z.B. $BF_3 (sp^2) + F^- \rightarrow BF_4^-(sp^3)$). Die klassischen Bindungstheorien versagen allerdings bei der Beschreibung der Borhydride, Boride und bei den Modifikationen des elementaren Bor, da hier die Ausbildung von 3-Zentren- und Vielzentrenbindungen vorherrschend wird.

Borreiche Metallboride lassen sich im wesentlichen auf zwei Arten systematisieren. 1. durch Übernahme der Gruppeneinteilung des Periodensystems und 2. durch eine Ordnung nach strukturellen Gesichtspunkten. Der 2. Weg wird im Folgenden besprochen.

Elementares Bor befriedigt seinen Elektronenmangel nicht durch Übergang in den metallischen Zustand unter Abgabe von Elektronen an ein Valenzband, wie dies die unter Bor im Periodensystem stehenden Metalle Aluminium und Gallium tun, sondern durch Ausbildung verschiedener komplizierter kovalenter Gerüste, die durchwegs Halbleitereigenschaften haben.

Die borreichen⁺ Metallboride lassen sich in drei große Gruppen einteilen: I. Bor-Metall-Phasen, die sich von bekannten Bormodifikationen⁺ ableiten. Gemeinsames Strukturelement dieser Phasen ist ein nahezu ideales Ikosaeder. II. Bor-Metall-Phasen mit Boroktaedern als gemeinsames Strukturelement und III. Bor-Metall-Phasen mit Borkuboktaedern als gemeinsames Strukturelement.

2.2.1. Das Ikosaeder als gemeinsames Strukturelement in Bor-Metall-Phasen, die sich von Bormodifikationen ableiten.

Das Ikosaeder gehört zu den fünf regelmäßigen Platonischen Polyedern (Tetraeder, Würfel, Oktaeder, Dodekaeder, Ikosaeder). An 12 äquivalenten Eckpunkten treffen je 5 Kanten und 5 Dreiecksflächen zusammen. Das Strukturelement Ikosaeder besitzt wesentlich mehr Symmetrie (15 zweizählige Achsen, 10 dreizählige Achsen, sechs fünfzählige Achsen, 15 Spiegelebenen und ein Inversionszentrum) als in einer dreidimensionalen kristallographischen Anordnung realisiert werden kann. Verzichtet man auf alle

⁺Der Terminus 'borreich' wird im Folgenden so verstanden, daß nur Bor-Metall-Phasen mit dreidimensionalen Bor-Netzwerken darunterfallen.

⁺⁺Die I-tetragonale Bormodifikation ist in dieser Systematik mit aufgenommen, obgleich sie nach Untersuchungen unseres Arbeitskreises keine echte Bormodifikation ist. Extrem borreiche Metallboride wie z.B. YB₆₆ erscheinen unter I. , obgleich sie sich nicht von einer bekannten Bormodifikation ableiten.

überflüssige Symmetrie so resultiert die nicht-kristallographische Punktgruppe 120. Diese ist vergleichbar mit der kristallographischen Punktgruppe $m\bar{3}m$ - der Punktgruppe höchster Symmetrie - die beim Würfel und beim Oktaeder verwirklicht ist. Abbildung 1 zeigt je ein Ikosaeder längs der zwei-, drei- und der fünfzähligen Achse gesehen. Abbildung 2 zeigt die Einteilung der Atome eines Ikosaeders in rhomboedrische $r, \bar{r}$ und äquatoriale $e, \bar{e}$. Sowohl die rhomboedrischen Boratome, als auch die äquatorialen Boratome bilden für sich gesehen trigonale Antiprismen, das aus äquatorialen Boratomen gebildete ist stark abgeflacht.

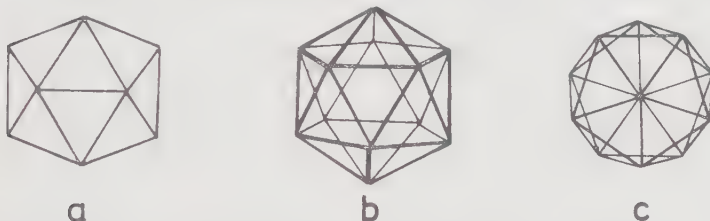


Abb. 1 : Das Ikosaeder (a) in Richtung der zweizähligen, (b) in Richtung der dreizähligen und (c) in Richtung der fünfzähligen Drehachse gesehen.

Die Verwendung fünfzähliger Rotationssymmetrie in einem dreidimensionalen Gitter ist nur durch Verzerrung des Ikosaeders möglich. Die zu diskutierenden Strukturen, die Ikosaeder enthalten, zeigen zwar alle starke inter-ikosaedrische Bindungen, jedoch sind die Verzerrungen der Ikosaeder klein genug, um die Strukturen als durch ideale Ikosaeder aufgebaute zu beschreiben. Die Aufrechterhaltung lokaler fünfzähliger Symmetrie hat zur Folge, daß die Packung der Ikosaeder recht locker ist und die entstehenden Borgerüste recht offen sind und stark zur Auf-

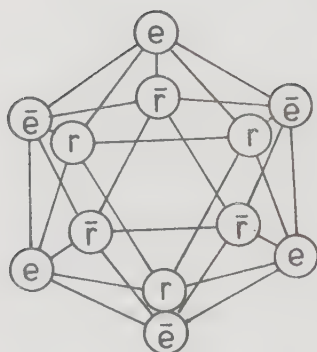


Abb. 2 : Das Ikosaeder in Richtung der dreizähligen Achse projiziert. Die rhomboedrischen ($r, \bar{r}$) und äquatorialen ($e, \bar{e}$) Eckpunkte sind gekennzeichnet.

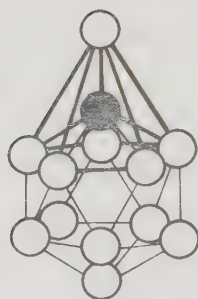


Abb. 3: Das bevorzugte Koordinationspolyeder für ein ikosaedrisches Boratom.

nahme von Fremdatomen in den, in regelmäßigen Abständen vorhandenen Gitterhohlräumen neigen. Diese Gitterhohlräume nehmen vielfach auch Einzelboratome auf, wodurch eine Herabsetzung der bei der Verknüpfung der Ikosaeder entstehenden Spannung erfolgt. Festgehalten werden muß noch, daß die Packung der Boratome in einem Ikosaeder außerordentlich dicht ist, etwa 15% dichter als bei einer hexagonal oder kubisch dichtesten Kugelpackung. Jedes Boratom eines Ikosaeders bildet 5 intraikosaedrische Bindungen zu benachbarten Boratomen und bevorzugt eine externe Bindung in Richtung der fünfzähligen Achse. Damit folgt für jedes Boratom eines Ikosaeders ein aus 6 Boratomen gebildetes Koordinationspolyeder (Abbildung 3) in Form einer penta-

gonalen Pyramide.

J.L. Hoard und R.E. Hughes (10) postulieren eine Zunahme der Stabilität ikosaedrischer Borgerüste um so mehr Ikosaederboratome die stereochemisch günstigste Orientierung einnehmen können. In jeder bisher bekannten Borstruktur erreichen zumindest 50% der Ikosaederboratome die bevorzugte Stereochemie. Für den Rest der Boratome ist eine mehr oder weniger starke Abweichung von der idealen Anordnung zu beobachten und damit eine stereochemische Destabilisierung des jeweiligen Gerüsts.

V.I. Matkovich und Mitarbeiter (11) systematisieren ikosaedrische Borgerüste durch das sogenannte 'Packungskonzept'. Durch verschiedene Schichtung idealisierter, kugelförmig angenommener Borcluster mit Ikosaedersymmetrie (B_{12} oder B_{84}) entstehen 6 verschiedene Grundtypen (Abbildung 4). Die Legende gibt die Schichtenfolge und das MATKOVICH-Symbol an.

B_{12} -Einheiten haben einen Durchmesser von ca. $3.4 \text{ \AA}$, sind also wesentlich größer als Einzelatome. Die Folge ist, daß interstitielle Lücken nicht nur von Einzelatomen gefüllt werden können, sondern auch von ganzen Atomgruppen. Diese in den interstitiellen Lücken befindlichen Atome bzw. Atomgruppen spielen eine wesentliche Rolle bei der Befriedigung der sterischen und elektronischen Bedürfnisse der ikosaedrischen Einheiten. J.L. Hoard und R.E. Hughes (10) weisen darauf hin, daß die von Matkovich verwendete Terminologie irreführend sei, da typische Halbleiter wie intermetallische Systeme behandelt würden. Nach einer Definition von G. Hägg (89) dürfen nämlich beim

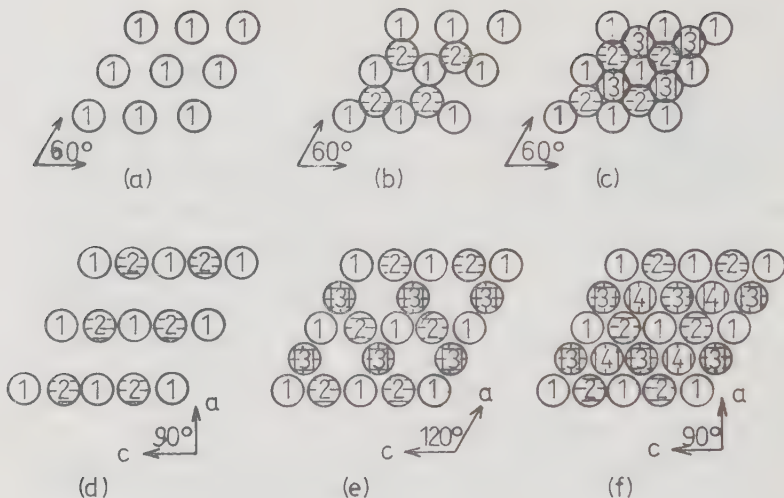


Abb. 4 Packungsmodelle, die durch verschiedene Stapelung dichtest gepackter Kugelschichten abgeleitet werden können.

- Dichtest gepackte, 2dimensionale Schicht; in weiteren Kugelschichten liegen die Kugeln genau über denen der ersten Schicht. Es resultiert $KZ=8$ (MATKOVICH-Symbol: hexagonal primitive arrangement = HP)
- Dichtest gepackte, 2dimensionale Schicht; die folgende Schicht liegt über Lücke; Schichtfolge ABAB; $KZ=12$ (MATKOVICH-Symbol: hexagonal close packing arrangement=HCP)
- Dichtest gepackte 2dimensionale Schicht; die folgenden Schichten liegen über Lücke; Schichtfolge ABCABC; $KZ=12$; (MATKOVICH-Symbol: cubic close packing arrangement:CCP)
- Dichtest gepackte 2dim. Schicht, folgende Schicht um $c/2$ verschoben; Schichtfolge AB; $KZ=10$; (MATKOVICH-Symbol: tetragonal close packing arrangement= TCP)
- Dichtest gepackte 2dim. Schicht; die folgenden Schichten sind gegenüber der c- und a-Achse verschoben. Schichtfolge ABC; $KZ=10$ (MATKOVICH-Symbol: close packed hexagonal arrangement=CPH)
- wie 4e, doch 4. nicht gleich 1. Schicht. $KZ=10$; (MATKOVICH-Symbol: orthorhombic close packing arrangement = OCP).

Einbau von interstitiellen Atomen in die Hohlräume des Wirtsgitters dessen Gitterkonstanten nicht oder fast nicht verändert werden. Bei den zu diskutierenden Boriden sind aber die interstitiellen Atome mindestens so groß, wie die Boratome des Wirtsgitters, da die 'Zwischengitterplätze' hier nicht durch Atomlagen, sondern durch Ikosaederlagen verursacht werden. Daher bleibt die Bindung des interstitiellen Atoms (bzw der Atome des interstitiellen Clusters) zu den Wirtsgitteratomen unerklärt. Veränderungen der Elementarzellenachsen und Winkel werden häufig beobachtet. Trotzdem muß man sagen, daß das 'Packungsmodell' von Matkovich bei der Diskussion von Boriden von Nutzen ist - es gelang dadurch z.B. die Strukturaufklärung von MgAlB_{14} (90) - wenn auch über die Natur und Stabilität interikosaedrischer Bindungen nichts ausgesagt werden kann.

Eine theoretische Behandlung der elektronischen Struktur des isolierten Ikosaeders führten erstmals H.C. Longuet-Higgins und V. Roberts (12) durch. Sie gelangten zu folgenden Schlüssen:

1. Eine Kombination der Atomorbitale der 12 Boratome führt zu 12 äquivalenten, längs der fünfzähligen Achsen nach außen gerichteten bindenden Orbitalen, die im wesentlichen sp-Charakter besitzen und 13 nach innen gerichteten bindenden MO's und 17 nach innen gerichteten anti-bindenden MO's.
2. Zwischen den bindenden und antibindenden MO's ist ein hinreichend großer Energieunterschied und
3. das höchste bindende und das niedrigste antibindende Orbital ist degeneriert.

Es werden somit genau 26 Elektronen für die Auffüllung der 13 nach innen gerichteten MO's benötigt. Weitere 12 Elektronen werden für die nach außen gerichteten MO's verwendet, so daß insgesamt 38 Elektronen benötigt werden, um eine abgeschlossene Schale für das gesamte Ikosaeder zu erreichen. Nur 36 Elektronen können von 12 Boratomen für Bindungszwecke zur Verfügung gestellt werden. Longuet-Higgins erschien deshalb wie W.H. Eberhardt, B. Crawford und W.N. Lipscomb (13) die Existenz von $B_{12}H_{12}$ extrem unwahrscheinlich, während $B_{12}H_{12}^{2-}$ nach seiner Meinung existenzfähig sein sollte. M.F. Hawthorne und A.R. Pitochelli (14) gelang dann erstmals die Darstellung dieses Anions. J. Wunderlich und W.N. Lipscomb bewiesen die volle Ikosaedersymmetrie des Anions $B_{12}H_{12}^{2-}$ (15).

Longuet-Higgins übertrug seine Modellvorstellung vom isolierten Ikosaeder auf Ikosaedergerüste, speziell auf Borcarbid $(B_{12})C_3$, sowie das von J.L. Hoard strukturbestimmte sog. I-tetragonale Bor (7) und glaubte aus elektronischen Gründen die von Hoard angegebene Struktur anzweifeln zu können. Für Borcarbid wurde ein auf den ersten Blick recht überzeugendes Modell vorgeschlagen, doch J.L. Hoard und Mitarbeiter (7) weisen darauf hin, daß Borcarbid $(B_{12})C_x$ mit einem Kohlenstoffgehalt von 4 - 28 Atom% existiert (16). Hierbei zeigt sich deutlich, daß bei der Übertragung der elektronischen Theorie des isolierten Ikosaeders auf Ikosaeder in dreidimensionalen Netzwerken unzulässige Vereinfachungen gemacht wurden: zum einen wurde die Delokalisierung von Elektronen über das gesamte Gitter, zum anderen die durch die Verzerrung der Ikosaeder not-

wendige Energieaufspaltung vernachlässigt. W.N. Lipscomb und D. Britton (17) gaben 1960 eine ganz interessante Interpretation der elektronischen Struktur des I-tetragonalen Bors, auf die ich bei der genauen Beschreibung des I-tetragonalen Borgitters zurückkomme. B.F. Decker und J.S. Kasper gaben die Elektronenstruktur des α -rhomboedrischen Bors an (18).

2.2.2. Das Oktaeder als Strukturelement in dreidimensionalen Bor-Netzwerken.

Nach M. v. Stackelberg und F. Neumann (19) enthalten Metallboride MB_6 B_6 -Oktaeder. 8 Oktaeder besetzen die Ecken eines Würfels in dessen Zentrum das Metallatom liegt (Abbildung 5). Die 4-zähligen Achsen der Oktaeder fallen mit den Würfelachsen zusammen. Jedes Oktaederboratom ist zu 4 Boratomen des eigenen Oktaeders und zu einem Boratom eines Nachbaroktaeders gebunden. Die Raumgruppe ist $P m\bar{3}m$; die Zellkonstante $a = 4.145 \text{ \AA}$ im Falle des CaB_6 . Bor besetzt die Punktlage 6(f). Der einzige variable Parameter, x , wurde im CaB_6 zu 0.20 ± 0.02 bestimmt. Die daraus resultierende Oktaederkantenlänge von $1.17 \text{ \AA}$ und der B-Ca-Abstand von $3.19 \text{ \AA}$ sind falsch. Vermutlich waren die verwendeten Atomformfaktoren zu ungenau. Wahrscheinlicher sind Werte zwischen $1.60 \text{ \AA}$ für interoktaedrische und $1.80 \text{ \AA}$ für intraoktaedrische B-B-Abstände. Nach J.M. Lafferty (20) können bis zu einem Viertel der Metallatome aus der Struktur entfernt werden, ohne daß damit ein Zusammenbruch der Struktur provoziert wird. Hexaboride waren zuerst von Erdalkali- und Lanthanidenmetallatomen bekannt. Außer dem räumlichen Faktor - Größe des Metallatoms, das in dem von

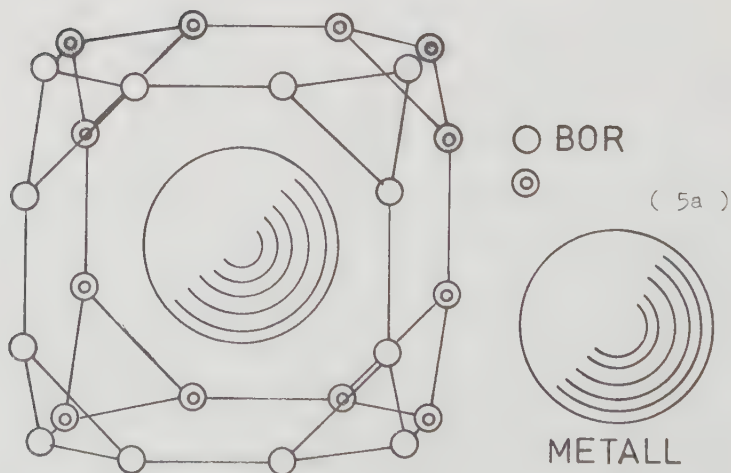
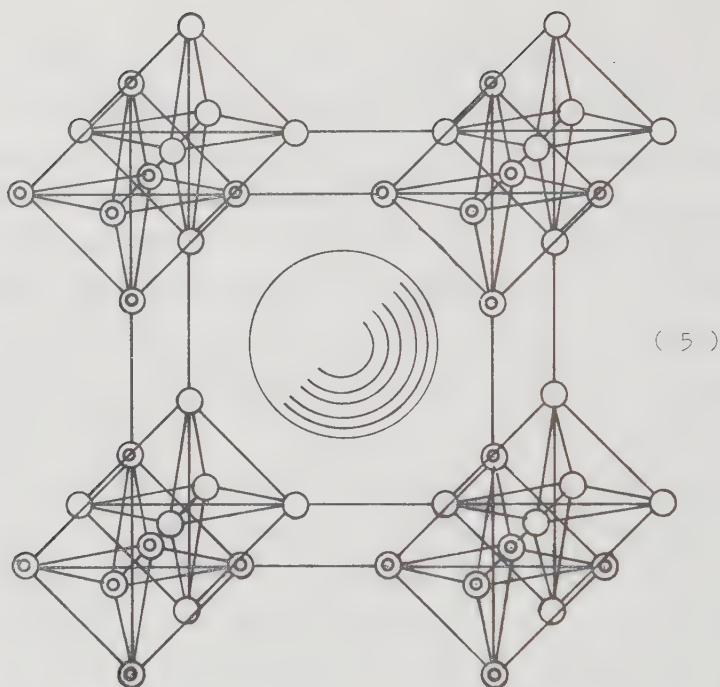


Abb. 5 : Atomanordnung in den Metallboriden MB_6 , die B_6 -Oktaeder enthalten. B_{24} -Käfig, in dem sich das zentrale Metallatom befindet (5 a).

24 Boratomen gebildeten Käfig (Abbildung 5 a) Platz hat, spielt nach V.S. Neshpor und G.V. Samsonov (21) noch das 1. und 2. Ionisationspotential eine Rolle. Hexaboride sind nur von Metallatomen bekannt, deren 1. Ionisationspotential unter 6.6 eV und deren 2. unter 11.5 eV liegt, die also in der Lage sind den postulierten Elektronentransfer vom Metall zum Borgitter zu bewerkstelligen.(22).

Boroktaeder treten als dominierendes Strukturelement außer in Hexaboriden auch in Tetraboriden MB_4 auf. L. Andrieux (23) bewies die Existenz und Zusammensetzung der Phase UB_4 . F. Bertaut und P. Blum (24) lieferten später die Zelldimensionen ($a=7.066 \text{ \AA}$, $c=3.970 \text{ \AA}$) und die tetragonale Raumgruppe $P4/mbm$. A. Zalkin und D.H. Templeton (25) gelang schließlich die Strukturbestimmung von Einkristallen der Phase ThB_4 (Abbildung 6). Allerdings mußten die Borlagen aus räumlichen Überlegungen erschlossen werden, da so leichte Atome wie Bor neben Thorium, trotz Absorptionskorrektur, nicht nachweisbar sind. Die trial-and-error-Methode führte jedoch zu einem guten Ergebnis. Die schichtenförmige Anordnung der Thoriumatome ist eine Mischung zwischen der Anordnung der Uranatome im UB_2 und der Anordnung der Thoriumatome im ThB_6 . Jedes Thoriumatom hat in seiner Schicht 5 nächste Nachbarn (Abbildung 6 a). Zwei dieser Schichten bilden dann zwei Sorten von Lücken. Die eine Sorte wird von 8 Thoriumatomen, die ein quadratisches Prisma formen, gebildet, die andere von 6 Thoriumatomen, die ein trigonales Prisma bilden. In den trigonalen Lücken befinden sich die Einzelboratome, in den quadratischen die B_6 -Oktaeder. In der Elementarzelle (Abbil-

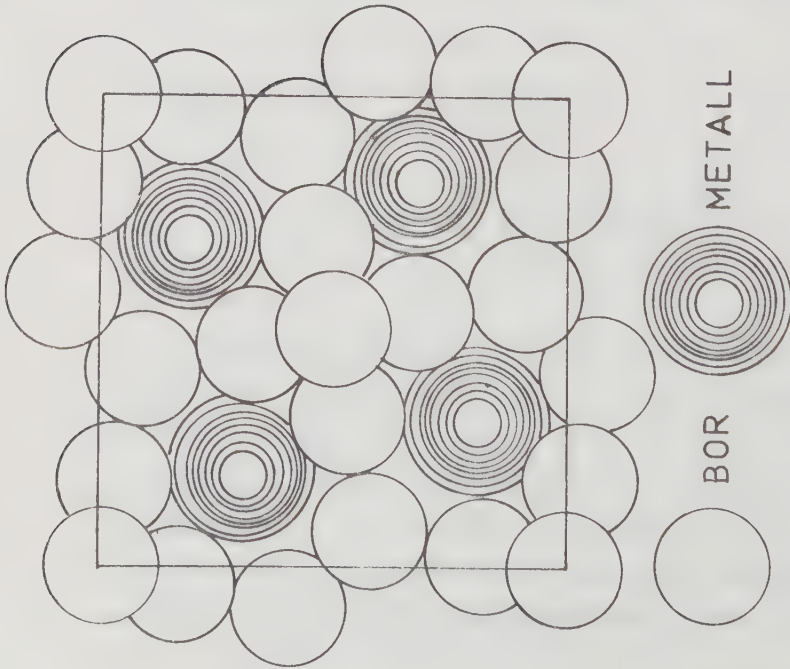


Abb. 6 Die Atomanordnung im ThB_4 , längs der c-Achse gesehen

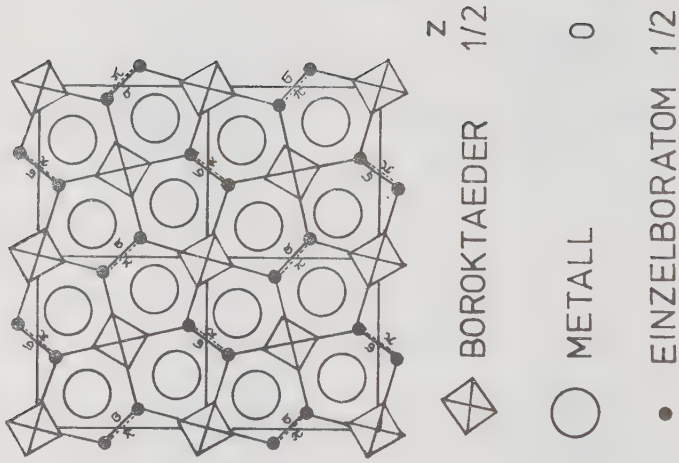


Abb. 6a Die Struktur von ThB_4 als Polyederstruktur, längs der c-Achse gesehen

dung 6) befinden sich 4 Formeleinheiten, das bedeutet 2 Oktaeder und 4 Einzelboratome. Diese 16 Boratome verteilen sich auf zwei vierzählige Punktlagen (4(e),4(h)) und eine achtzählige Punktlage (8(j)). Für das Thoriumborid ThB_4 wurden B-B-Bindungslängen zwischen 1.74 Å und 1.80 Å angegeben.

W.N. Lipscomb und D. Britton (17) gaben auch eine Valenzstruktur für tetragonale Metallboride MB_4 an. Danach trägt jedes Metallatom mit 2 Elektronen zur Stabilisierung des Borgerüstes bei. Die Elementarzelle enthält die Gruppierung M_4B_{16} . 40 Elektronen benötigen die beiden Oktaeder, 16 Elektronen benötigen die 4 sp^2 -hybridisierten Einzelboratome, die laut Modell, paarweise ähnlich dem Äthylen gebunden sind (jedes benötigt 3 Elektronen für σ -Bindungen und eines für eine π -Bindung). 56 Elektronen sind für das Borgerüst jedoch nur verfügbar, wenn außer den 16×3 Elektronen, die von den Boratomen stammen, je 2 Elektronen von den 4 Metallatomen herrühren.

2.2.3. Das Kuboktaeder als Strukturelement in dreidimensionalen Bor-Netzwerken.

F. Bertaut und P. Blum (26) beschrieben 1949 UB_{12} , die erste Verbindung eines neuen Strukturtyps der borreichen Metallboride. Die kubische Raumgruppe ist $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Stereochemische Überlegungen und der Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten führte zur Bestimmung des einzigen variablen Parameters der Struktur. Bor besetzt die Punktlage 48(i); $x=1/6$. Die Metallatome besetzen die Punktlage 4(a) und befinden sich im Zentrum eines von 24 Boratomen gebildeten Kuboktaeder B_{24} (Abbildung 7 a).

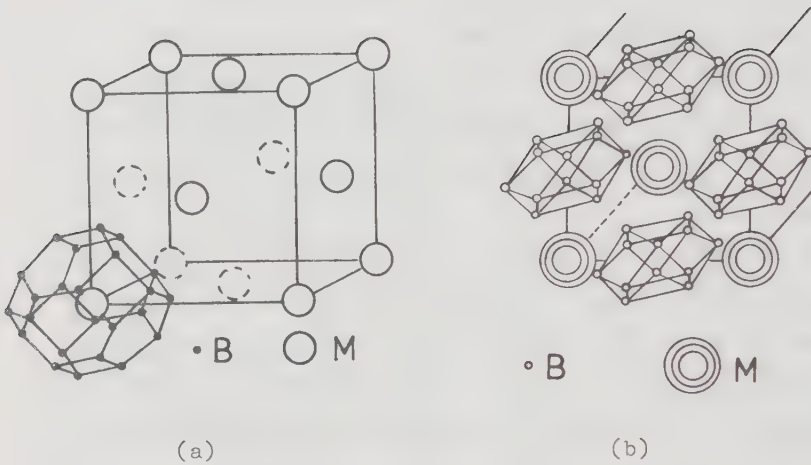


Abb. 7 Atomare Anordnung bei den Dodekaboriden MB_{12} .
(a) zeigt den großen Kuboktaeder B_{24} in dessen Zentrum sich das Metallatom M befindet. (b) stellt die gleiche Struktur als modifizierte NaCl-Struktur dar. An der Stelle von Cl^- befindet sich ein kleinerer Kuboktaeder B_{12} .

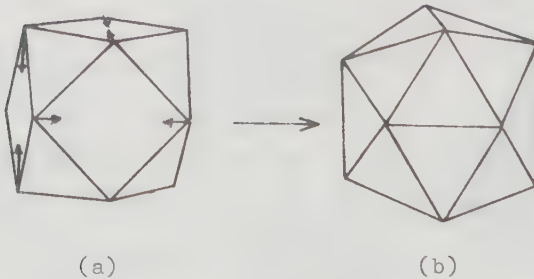


Abb. 8 Geringe Verzerrungen des B_{12} -Kuboktaeders (a) führen zum Ikosaeder (b). Die Richtung der Verzerrung ist durch kleine Pfeile angegeben.

Die Struktur kann leichter verstanden werden, wenn man sie als modifizierte NaCl-Struktur versteht. Die Metallatome nehmen den Platz von Na ein, die Chloratome werden durch kleinere Kuboktaeder B_{12} ersetzt (Abbildung 7 b).

W.N. Lipscomb und D. Britton (17) gaben auch eine Valenzstruktur für den B_{12} -Kuboktaeder des UB_{12} bzw des von B. Post und F.W. Glaser (27) erstmals hergestellten ZrB_{12} an. Von jedem Boratom geht radial eine σ -Bindung zu einem Boratom eines benachbarten Kuboktaeder. Dafür werden 12 Elektronen benötigt, 26 Elektronen füllen die 13 nach innen gerichteten bindenden MO's auf. Zur Abgleichung der Elektronenbilanz muß das Metallatom 2 Elektronen zur Verfügung stellen. Danach wäre MB_{12} als $M^{2+}B_{12}^{2-}$ zu formulieren. Abbildung 8 zeigt daß kleine Verzerrungen des Kuboktaeders zum Ikosaeder führen. Die kuboktaedrische Anordnung sollte jedoch von den d^2sp^3 -Orbitalen des zentralen Metallatoms stabilisiert werden können. Die physikalischen Eigenschaften (28) von ZrB_{12} sind im Einklang mit einem Elektronentransfer zurück zum Zirkonium. In isolierten Anionen wie $B_{12}H_{12}^{2-}$ ist die ikosaedrische Anordnung der Boratome bevorzugt (15). Ähnlich wie bei den Hexaboriden spielt auch bei den Dodekaboriden der räumliche Faktor eine wichtige Rolle. Dodekaboride MB_{12} sind nach S. La Placa, I. Binder und B. Post (29) nur darstellbar, wenn das zentrale Metallatom M nicht kleiner als Zr und nicht größer als Dy ist.

2.2.4. Die Struktur von CrB_4 und MnB_4 .

Neben den unter 2.2.2. erwähnten Tetraboriden mit UB_4 -Struktur, die B_6 -Oktaeder enthalten, gibt es noch einen zweiten Strukturtyp MB_4 . V.A. Epel'baum und Mitarbeiter (85) untersuchten 1960 das System Bor-Chrom und fanden als einzige Phase zwischen CrB_2 und reinem Bor eine Phase, die sie als CrB_6 bezeichneten. S. Andersson und T. Lundström (84) untersuchten auch das Phasengebiet zwischen CrB_2 und reinem Bor und fanden zwei neue Phasen, orthorhombisches CrB_4 ($a=4.744 \text{ \AA}$, $b=5.477 \text{ \AA}$, $c=2.866 \text{ \AA}$) und CrB_{41} , eine feste Lösung von Chrom in β -Bor, die im Abschnitt 2.3.2. näher beschrieben wird. Die Raumgruppe von CrB_4 ist Immm, $Z = 2$. Chrom befindet sich in 2(a), Bor in 8(h). Abbildung 9 zeigt die Projektion der Struktur auf die ab-Ebene. Zwischen zwei Cr-Atomen derselben Schicht befinden sich 4 nahezu quadratisch angeordnete Boratome, die $1.68 \text{ \AA}$ von einander entfernt sind. Der Abstand eines Boratoms zum nächsten Boratom der nächsten Schicht beträgt $1.91 \text{ \AA}$. Das bedeutet, daß man die Struktur der Boratome als Schichtenstruktur von quadratisch angeordneten Boratomen auffassen kann, oder als dreidimensionales Bor-Netzwerk, gebildet von B-B-Zick-Zack-Ketten in Richtung der c-Achse, die untereinander verknüpft sind. Die sehr unterschiedlichen Bindungslängen von $1.68 \text{ \AA}$ als Seitenlänge der Quadrate und $1.91 \text{ \AA}$ als B-B-Abstand in der Zick-Zack-Kette lassen eine gewisse Betonung der Schichtenstruktur bei der Beschreibung für angemessen erscheinen, wenngleich gesagt werden muß, daß der B-B-Bindungsabstand von $1.91 \text{ \AA}$ zwar eine schwächere Wechselwirkung er-

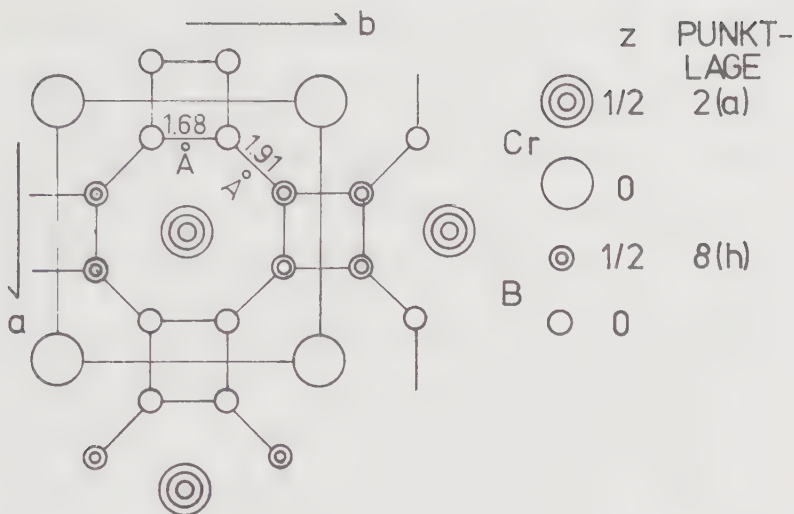


Abb. 9 : Struktur des orthorhombischen CrB_4 projiziert längs der c-Achse. Die Atomanordnung im monoklinen MnB_4 ist praktisch dieselbe.

warten läßt, jedoch immer noch kürzer als der Abstand der Boratome im α -Bor, die Dreizentrenbindungen bilden (2.03 Å). Die Chromatome im CrB_4 bilden lineare Ketten parallel zur c-Achse. Der Cr-Cr-Abstand von 2.866 Å läßt nur eine schwache Wechselwirkung längs der Cr-Cr-Ketten erwarten. Von Interesse wäre die Valenzstruktur dieser Phase zur Erklärung der quasi-isolierten B_4 -Quadrate mit der kurzen Seitenlänge von 1.68 Å und der sehr langen Abstände der Boratome in den Ketten (1.91 Å). Das Borgerüst könnte aus verzerrt sp^3 -hybridisierten Boratomen aufgebaut sein. Der Tetraederwinkel wäre zu 90° und ca. 97° verzerrt. Nicht berücksichtigt wären allerdings B-Cr-Wechselwirkungen, die zumindest was die 4 kürzesten B-Cr-Bindungen von 2.067 Å betrifft signifikant wären. 8 weitere B-Cr-Bindungen sind 2.268 Å lang, also nur 0.108 Å länger als der Summe

aus tetraedrischem Borradius von $0.88 \text{ \AA}$ (86) und Goldschmidt-Radius für das 12-fach koordinierte Cr von $1.28 \text{ \AA}$.

S.Andersson (87) untersuchte etwas später die von R. Fruchart und A. Michel (88) durch Pulverdaten beschriebene B-Mn-Phase MnB_4 , die große Ähnlichkeit mit dem CrB_4 zeigte. Die monokline C-flächenzentrierte Zelle läßt sich in eine I-zentrierte Zelle umwandeln mit $a=4.6303 \text{ \AA}$, $b=5.3669 \text{ \AA}$, $c=2.9487 \text{ \AA}$, $\beta=90.309^\circ$. Diese Werte liegen sehr nahe bei den entsprechenden Werten des CrB_4 . Die Atomanordnung ist praktisch dieselbe (Abbildung 9).

Nach der Beschreibung der verschiedenen Strukturelemente der dreidimensionalen Bor-Netzwerke kehren wir jetzt zu den aus Ikosaedern, bzw von Ikosaedern sich ableitenden Strukturelementen zurück, wie wir sie bei den Modifikationen des Borsantreffen. Eine nicht unwesentliche Zahl interessanter borreicher Metallborid-Phasen leitet sich von den Strukturen der Bormodifikationen ab.

2.3. Die Strukturen der Modifikationen des Bors und sich von diesen ableitenden Bor-Metall-Phasen.

2.3.1. Das α -rhomboedrische Bor.

B.F. Decker und J.S. Kasper gelang 1959 (18) die Strukturaufklärung dieser einfachen rhomboedrischen Modifikation des Bors, nachdem die pyrolytische Darstellung dieser Modifikation L.V. McCarty, J.S. Kasper, N.F. Horn, B.F. Decker und A.E. Newkirk (31) und W.L. Robb und L.C. Landauer (32) gelungen war. Die Raumgruppe ist $R\bar{3}m$, $a=5.057 \text{ \AA}$, $\alpha=58^\circ 4'$. Abbildung 10 gibt die Anordnung der Ikosaeder auf der rhomboedrischen Ebene (111). Nur 50%

der Boratome erreichen die stereochemisch günstigste Anordnung, die äquatorialen Boratome betätigen Dreizentren-Bindungen. Die rhomboedrische Achse der Elementarzelle ist in der Lage Fremdatome aufzunehmen. Beim Einschub einer C_3 -Kette resultiert $(B_{12})C_3=B_4C$, alle Boratome haben dann die stereochemisch bevorzugte Anordnung. Auch eine Kette CBC kann eingeschoben werden. Es resultiert dann $B_{13}C_2$.

Kinetische Faktoren begünstigen die Entstehung von α -rhomboedrischem Bor im Temperaturbereich zwischen 800-1000°C relativ zu β -rhomboedrischem Bor. Eine spontane

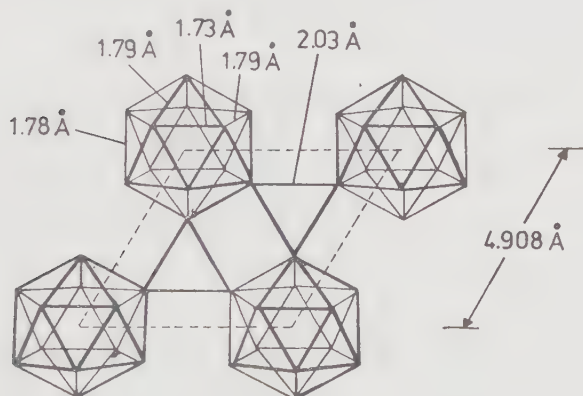


Abb. 10 : Anordnung der Ikosaeder im α -rhomboedrischen Bor auf der rhomboedrischen (111)-Ebene.

Keimbildung sollte für das wesentlich einfacher gebaute α -Bor kinetisch begünstigt sein.

Keinem der bekannten borreichen Metallboride liegt die Struktur des α -Bor zu Grunde. Durch Einbau von Metallatomen würde sich der rhomboedrische Winkel so stark aufweiten, daß eine Stabilisierung der Struktur nicht mehr möglich ist.

2.3.2. Das β -rhomboedrische Bor.

D.E. Sands und J.L. Hoard (33) entdeckten 1957 β -rhomboedrisches Bor (β -Bor). R.E. Hughes et al (34) gelang 1963 die Strukturbestimmung. Der R-Wert ihres Modells betrug allerdings nur 15%. D. Geist et al (35) konnten durch least squares Verfeinerung von 188 unabhängigen Reflexen den R-Wert auf 7.4% drücken. Ein Vergleich der Kantenlängen des α -Bors ($5.057 \text{ \AA}$) und des β -Bors ($10.145 \text{ \AA}$) und der Winkel ($\alpha_{\alpha} = 58^{\circ}4'$ bzw. $\alpha_{\beta} = 65^{\circ}17'$) nebst der gleichen Raumgruppe $R\bar{3}m$ ließen von vornherein strukturelle Ähnlichkeiten erwarten. Die Struktur wurde unter diesem Aspekt erarbeitet.

Das entscheidende Strukturelement ist eine B_{84} -Einheit voller Ikosaedersymmetrie (Abbildung 11). Dieses Strukturelement ist wie folgt aufgebaut: ein zentrales Ikosaeder B_{12} ist von 12 pentagonalen Pyramiden (=Halb-ikosaeder) so umgeben, daß jeweils die Spitzen der pentagonalen Pyramiden nach innen auf ein Boratom des zentralen Ikosaeders zeigen. Dieser interikosaedrische Abstand ist um ca. 10% kürzer geworden, was zur Folge hat, daß auf der Peripherie der nahezu kugelförmigen B_{84} -Einheit hinreichend kurze B-B-Abstände entstehen. Diese B_{84} -Einheiten besetzen die Ecken der rhomboedrischen Elementarzelle so, daß die 5-zähligen Drehachsen der B_{84} -Einheit mit den Zellachsen zusammenfallen. Jeweils zwei B_{84} -Einheiten kommen sich auf der Achse so nahe, daß sich 2 pentagonale Pyramiden zu einem Ikosaeder ergänzen. Wesentlich komplizierter ist die Verknüpfung der B_{84} -Einheiten über die rhomboedrische Achse. Von 3 benachbarten B_{84} -Einheiten schneiden sich je eine fünfzählige Achse mit der rhom-

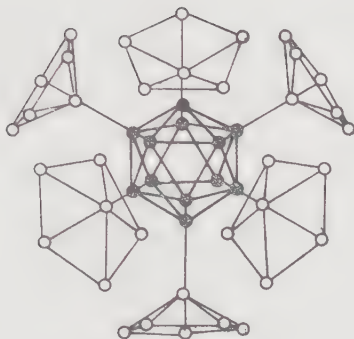


Abb. 11 : Die B_{84} -Einheit des β -rhomboedrischen Bors in Richtung der dreizähligen Achse gesehen. Nur ein Teil der pentagonalen Pyramiden ist eingezeichnet.

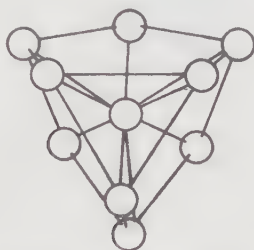


Abb. 12 : Die kondensierte ikosaedrische B_{10} -Kopplungseinheit im β -Bor vom Ursprung der Zelle in Richtung der dreizähligen Achse gesehen.

boedrischen Achse. Die pentagonalen Pyramiden, deren Normale auf die rhomboedrische Achse zeigt, werden zu vollen Ikosaedern ergänzt. Die 3 Ikosaeder haben eine gemeinsame Spitze auf der rhomboedrischen Achse und sind so kondensiert, daß eine B_{10} -Kopplungseinheit mit $3m$ -Symmetrie entsteht (Abbildung 12). Das zentrale Boratom ist 9-fach koordiniert, die anderen Boratome 8-fach. Zwei dieser Kopplungseinheiten existieren pro Elementarzelle und sie sind

über ein 6-fach koordiniertes Boratom (im Zentrum eines Oktaeders) verknüpft. Diesem zentralen Boratom entspricht das zentrale C-Atom in der C_3 -Kette des Borcarbid B_4C . Für die gesamte Elementarzelle resultieren somit 105 Boratome. Die berechnete Dichte von 2.30 gcm^{-3} stimmt jedoch nicht gut mit der beobachteten Dichte von 2.35 gcm^{-3} (34) überein. Nach der beobachteten Dichte müßten 108 Boratome in der Elementarzelle enthalten sein. R.E. Hughes verwendete aber Einkristalle mit einer Reinheit von 99.5%, was stark gegen den Einbau von genug Fremdatomen spricht, um die Diskrepanz zwischen beobachteter und berechneter Dichte zu erklären. Zudem beobachtete Hughes keine nennenswerten Elektronendichte in den möglichen Lücken des Gitters. Diese Lücken beanspruchen das Interesse, da eine völlige Besetzung mit Metallatomen zu einer neuen Klasse stöchiometrischer Metallboride führen würde. Relativ kleine Lücken befinden sich auf der dreizähligen Achse innerhalb der B_{84} -Einheiten und größere Lücken nahe dem 6-fach koordinierten Boratom im Zentrum der Elementarzelle.

R. Mattes, I. Marosi und H. Neidhard (36) gelang die Darstellung eines Borids der Zusammensetzung $Cu_2Al_{2.7}B_{104}$ mit B-Bor-Struktur. Hier sind die beiden größten Lückensorten A und D (siehe Abbildung 13) mit Cu und Al gefüllt. 0.8 - 1.0 Cu-Atome befinden sich auf der zweizähligen Lage 2(c) in der B_{84} -Einheit (Lückensorte A). 1.0 - 1.2 Cu-Atome befinden sich auf der 6-zähligen Punktlage 6(h) in der Nähe des Einzelboratoms (Lückensorte D). Die Bezeichnung der Punktlagen hat die rhomboedrische Aufstellung der Elementarzelle zur Grundlage. Lückensorte D ist außer von

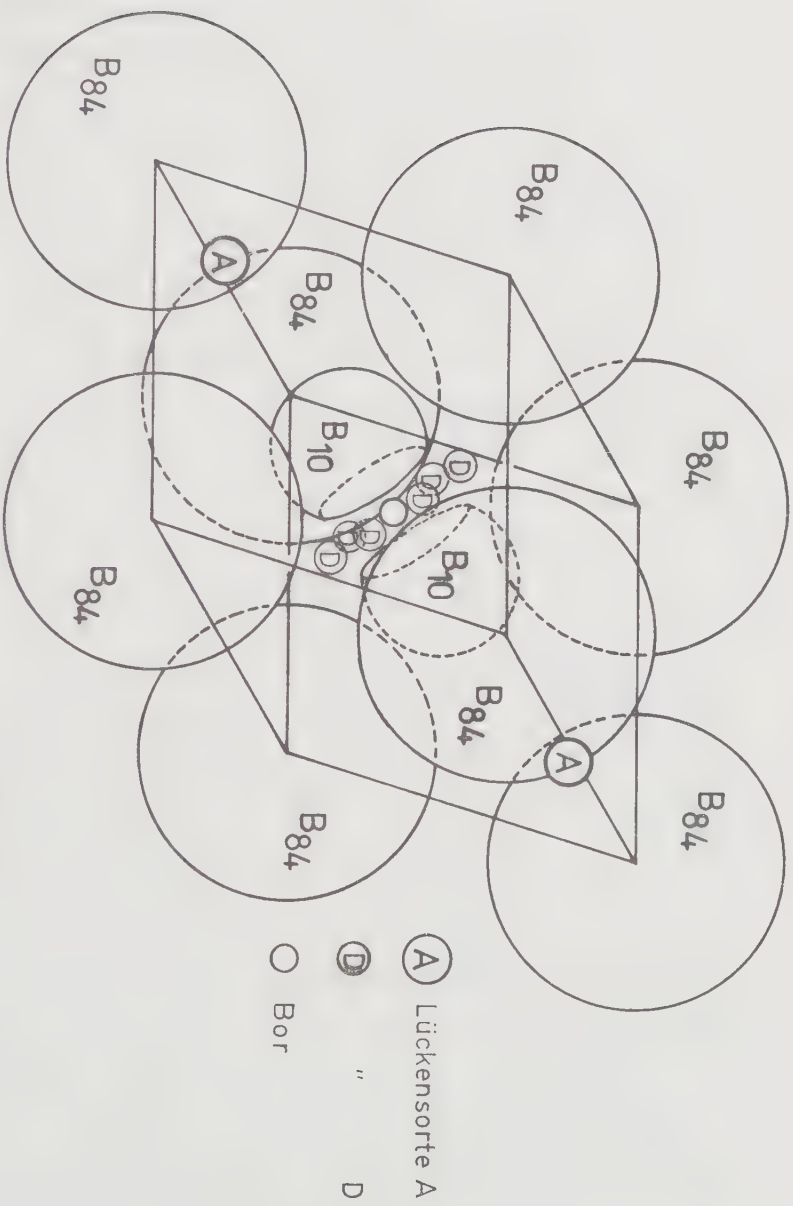


Abb. 13 Die Elementarzelle des β -rhomboedrischen Bors. Die B_{84} -Einheiten sind schematisch gezeichnet. Die Lückensorten A und D sind eingetragen. Im Zentrum der Zelle von den B_{10} -Einheiten umgeben ist das Einzelboratom.

Cu-Atomen von 0.8 - 1.2 Al-Atomen besetzt. Der restliche Al-Gehalt verteilt sich auf Borlagen der Kopplungseinheiten B_{10} . Besonders kommen hierfür das 9-fach koordinierte Boratom in Frage, das durch Al^{3+} ersetzt sein könnte und die 8-fach koordinierten Boratome. In der Fouriersynthese hat das 9-fach koordinierte Boratom die höchste Elektronendichte aller Borlagen. Es läßt sich leicht abschätzen, daß Lückensorte D nur alternativ zur Hälfte besetzt sein kann, da sonst zu kurze Metall-Metall-Abstände auftreten. Maximal können also 5 Fremdmetailatome in das Gitter des β -Bor eingebaut werden. Damit scheint die Existenz des in letzter Zeit bestrittenen CuB_{22} ($\approx Cu_5B_{105}$) zumindest im Bereich des Möglichen zu liegen (37).

S. Andersson und T. Lundström (64) bestimmten kurz nach R. Mattes et al (36) die Löslichkeit von Cr in β -Bor. Untersucht wurden Einkristalle der ungefähren Zusammensetzung CrB_{41} , die neben CrB_2 beim Lichtbogenschmelzen hochreinen Bors und hochreinen Chroms entstanden waren. Die Strukturbestimmung durch Diffraktometerdaten wurde durch die später von R.E. Hughes et al (65) veröffentlichten sehr genauen Parameter des β -Bor beschleunigt. Das Gitter des β -Bor ist geringfügig aufgeweitet und die Besetzung der Lückensorten A und D mit Cr ist ähnlich der Besetzung dieser Lücken mit Cu-Atomen im $Cu_2Al_{2.7}B_{104}$. Allerdings unterscheiden sich die Parameter der D-Lücken beider Phasen stärker. Die D-Lücken sind nur zu 18% besetzt (Punktlage 18(h) in der hexagonalen Zelle bzw 6(h) bei der rhomboedrischen Aufstellung der Zelle). Auch die Lückensorte A ist nur partiell besetzt. Die geringe Besetzung der D-Lücken hat ihren Grund darin, daß das System so kurze Cr-

Cr-Abstände wie $2.45 \text{ \AA}$ zu vermeiden sucht, die entstehen, wenn von jeder Dreiergruppe von Cr-Positionen mehr als eine Position besetzt ist. Die Koordinationszahlen der Cr-Atome betragen 14 im Fall der Lücken D und 12 im Fall der Lücken A. Die Autoren geben zudem noch eine genaue Zahl der Lücken im β -Bor an und die ungefähren Koordinaten der Zentren dieser Lücken. Dabei stellt sich heraus, daß zumindest eine weitere Lückensorte ebenfalls zur Aufnahme von Metallatomen geeignet sein sollte.

S. Andersson (87) weist zudem auf eine möglicherweise extrem borreiche Phase im binären System B-Mn hin, die in Analogie zum CrB_{41} eine feste Lösung von Mangan in β -Bor sein könnte.

2.3.3. Das I-tetragonale (α -tetragonale) Bor.

A.W. Laubengayer (6) konnte 1943 I-tetragonales Bor durch Reduktion von BBr_3 mit Wasserstoff an Tantaldrähten darstellen. Die Pyrolysetemperatur war $1200 - 1400^\circ\text{C}$. Es handelte sich um schwarzglänzende Kristalle, die auf einer dünnen Schicht Tantalborid radial aufgewachsen waren. Das Material zeigte Halbleitereigenschaften und hatte eine dem Borcarbid vergleichbare Härte. Eine analytische Bestimmung des Borgehalts wurde vorgenommen, jedoch war die verwendete Methode nicht genau genug, um aus den Analysenergebnissen Schlußfolgerungen in Bezug auf die Reinheit der untersuchten Phase zu ziehen. Erste Strukturuntersuchungen 1951 von J.L. Hoard, S. Geller und R.E. Hughes (38) zeigten die Anwesenheit von Ikosaedern an. Erst 1958 gelang J.L. Hoard die vollständige Strukturbestimmung (7).

Danach besitzt I-tetragonales Bor 50 Boratome in der

in der primitiven tetragonalen Elementarzelle ($a=8.75 \text{ \AA}$, $c=5.06 \text{ \AA}$). Die Raumgruppe ist $P4_2/nm$. 48 Boratome sind in 4 B_{12} -Ikosaedern zusammengefaßt, deren Zentren sich in 4(e) befinden, wobei je eine 5-zählige Achse eines Ikosaeders fast parallel zur c-Achse befindlich ist. Die beiden Einzelboratome besetzen die Punktlage 2(b) und verbinden 4 an den Ecken eines abgeflachten Bisphenoids befindliche Ikosaeder. Offentsichtlich werden diese Einzelboratome benötigt, um die Spannungen im Gitter, die grundsätzlich beim Einbau von Ikosaedern in dreidimensionale Gitter entstehen, herabzusetzen. Nur 8 der 12 Ikosaederboratome betätigen die externen Bindungen in der stereochemisch günstigsten Weise, wie sie in Abbildung 3 gezeigt ist. Es handelt sich um Atome auf den Borphunkttagen 2,3 und 4. Atome auf der Borphunktlage 1 betätigen externe Bindungen, die um ca. 20° von der Idealrichtung abweichen. Abbildung 14 zeigt ein Bild der Elementarzelle des I-tetragonalen Bors. Die interessierenden Borphunkttagen sind in der Legende aufgeführt. Die im I-tetragonalen Bor nicht besetzten Lücken, sowie die Zentren der Ikosaeder sind mit Symbolen gekennzeichnet.

Nach dem erwähnten Postulat von J.L. Hoard (10) sollte die thermodynamische Stabilität des I-tetragonalen Bors zwischen der des α -rhomboedrischen Bors und der des β -Bors liegen. 64% der Boratome (32 von 50 Boratomen) besitzen die stereochemisch günstigste Anordnung, gegenüber 50% im Fall des α -Bors und 80% im Fall des β -Bors.

Von Interesse sind auch die unterschiedlichen Längen der B-B-Bindungen. Die intraikosaedrischen Bindungen sind

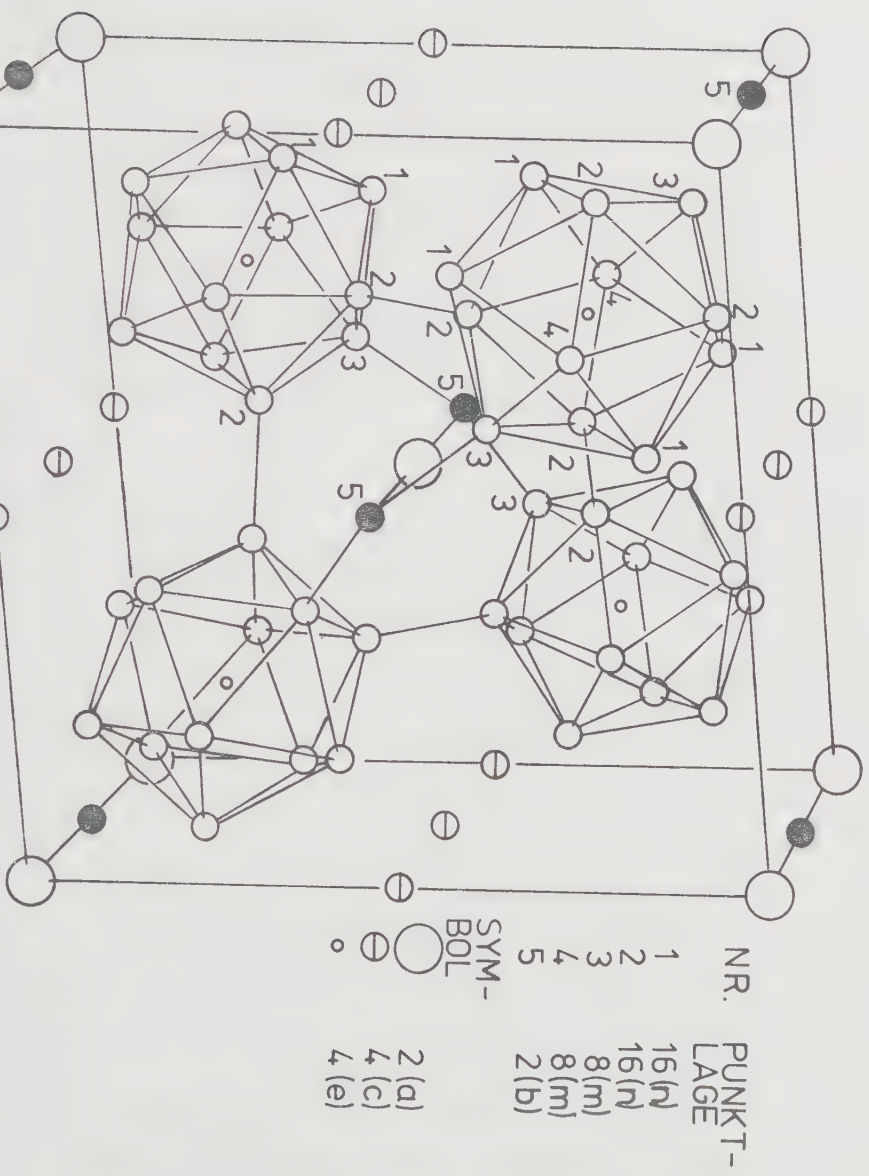


Abb. 14. Elementarzelle des I-tetragonalen Bors. Die Punktlagen 1-5 sind mit Boratomen

zwischen 1.785 Å und 1.848 Å lang, die interikosaedrischen Bindungen zwischen 1.601 Å und 1.858 Å. Die 4 interikosaedrischen Bindungen die von Boratomen der Punktlage 1 zu Boratomen der Punktlage 1 eines Nachbarikosaeders ausgehen (genannt 1') sind mit $1 - 1' = 1.858$ Å besonders lang, um die Spannungen im Gitter zu reduzieren. Alle anderen interikosaedrischen B-B-Bindungen zu Nachbarikosaedern bzw zu den Einzelboratomen sind wesentlich kürzer, da sie zwischen Atomen in stereochemisch günstigster Anordnung betätigt werden : Punktlage 3 - 5 : 1.601 Å, Punktlage 2 - 2' : 1.658 Å und Punktlage 4 - 4' : 1.709 Å.

L. Pauling und B. Kamb (39) berechneten die Bindungsordnung im I-tetragonalen Bor zu 0.75 für interikosaedrische und zu 0.49 für intraikosaedrische Bindungen. Die höchst unterschiedlichen Bindungslängen zu mindest der interikosaedrischen Bindungen zeigen, daß eine Berechnung der Bindungsordnung der interikosaedrischen Bindungen global wenig aussagekräftig ist. Der Wert von 0.75 müßte aufgespalten sein.

H.C. Longuet-Higgins und V. Roberts (12) stellten 1955 ein theoretisches Modell für ikosaedrische Borstrukturen auf. Danach sollte I-tetragonales Bor ein Elektromindefizit von 10 Elektronen pro Elementarzelle haben. W.N. Lipscomb und D. Britton (17) modifizierten 1962 dieses Modell und wiesen darauf hin, daß auf Grund des stark verzerrten Tetraederwinkels an den Einzelboratomen von 135° die Einzelboratome auch unhybridisiert angenommen werden können. p_z wurde parallel zur c-Achse, p_x und p_y um 45° gegen a und b verdreht angenommen. Die Orbitale p_x

und p_v zeigen fast genau auf die nächsten Boratome der 4 umgebenden Ikosaeder. Auf Grund der kurzen Abstände (1.601 Å) zwischen den Einzelboratomen und den nächsten Ikosaederboratomen dürfen zudem starke pi-pi-Wechselwirkungen erwartet werden. Lipscomb und Britton stellten dann eine Elektronenbilanz für die sigma-Wechselwirkungen des Borgerüstes auf :

4 B_{12} -Ikosaeder - interne Bindungen	104 (4 x 26)	Elektronen
4 B_{12} -Ikosaeder - externe Bindungen	40 (4 x 10)	"
2 Fünfcentrenbindungen	<u>4</u> (2 x 2)	"
Summe	148	"

50 Boratome stellen 150 Elektronen für Bindungszwecke zur Verfügung. Es bleibt also ein Überschuß von 2 Elektronen nach der Aufstellung des sigma-Bindungsgerüstes. Dieser Überschuß wird allerdings mehr als verbraucht für die Betätigung von pi-pi-Wechselwirkungen zwischen dem p_z -Orbital der Einzelboratome und geeigneten Orbitalen der Ikosaederboratome. Pro Einzelboratom können 2 pi-pi-Wechselwirkungen angenommen werden, das würde 8 Elektronen erfordern, 2 Elektronen sind jedoch nur noch als Überschuß nach Errichtung des sigma-Gerüstes übrig. Es bleibt somit ein Elektronendefizit von 6 Elektronen. Dieses Defizit wurde von den Autoren Verunreinigungen zugeschrieben.

Die Struktur des I-tetragonalen Bors kann auch als tetragonale dichte Packung von (nahezu) kugelförmigen Ikosaedern aufgefaßt werden (Packungskonzept von Matkovich (11)). Eine solche Anordnung besitzt 8 Löcher pro Elementarzelle, die sich auf 3 verschiedene Lückensorten verteilen : 1. zwei kleine tetraedrische Lücken, Punktlage 2(b),

2. zwei große Lücken mit hoher Koordinationszahl, die für die Aufnahme von Metallatomen geeignet sind, Punktlage 2(a) und 3. vier kleine tetraedrische Lücken, Punktlage 4(c). In Abbildung 14 sind die Orte der einzelnen Lücken eingezeichnet. In Abbildung 15 ist das Packungsmodell der Ikosaeder im I-tetragonalen Bor gezeigt.

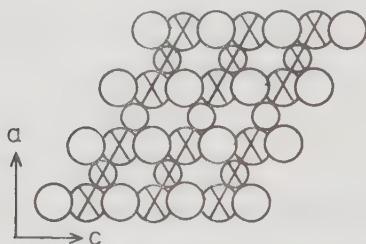


Abb. 15 : Packungsmodell des I-tetragonalen Bors, projiziert auf die Ebene (010); $\otimes$ = B_{12} -Ikosaeder bei $y=1/2$, $\bigcirc$ = B_{12} -Ikosaeder bei $y=0$, $\otimes$ = B bei $y=1/4$, $\bigcirc$ = B bei $y=1/4$.

Deutlich zu erkennen sind die großen Lücken zwischen den Einzelboratomen. Sie entsprechen den Lagen 0,0,0 und $1/2$, $1/2, 1/2$ bei der nicht-zentrosymmetrischen Aufstellung der Raumgruppe 134 (40), wie Abbildung 14 zeigt.

Derivate des I-tetragonalen Bors können durch die allgemeine kristallchemische Formel $(B_{12})_4 X_2 Y_2 Z_4$ charakterisiert werden, wobei die drei verschiedenen Lücken mit Fremdatomen der Sorte X, Y und Z besetzt werden können. Eine Auffüllung eines oder mehrerer Lückentypen mit denselben Fremdatomen führt zu stöchiometrischen Boriden. Eine teilweise Besetzung führt zu Boriden mit einer gewissen Phasenbreite (Bertholloidien). Alle bislang bekannten Derivate des I-tetragonalen Bors lassen sich in diese Systeme

matik einordnen.

Die von J.L. Hoard (7) untersuchten Kristalle wiesen für eine, wie er sagt, einheitliche Substanz recht unterschiedliche Gitterparameter auf. Makroskopisch beobachtete er Nadeln und Blättchen. Die Zellachse a schwankte zwischen $8.74 \text{ \AA}$ und $8.77 \text{ \AA}$, c zwischen $5.03 \text{ \AA}$ und $5.09 \text{ \AA}$. Der Autor brachte diese Unterschiede der Zellachsen mit ausgeprägter Fehlordnung in Zusammenhang und diskutierte bereits damals einen partiellen Einbau von Fremdatomen. Wegen der schlechten Reproduzierbarkeit des I-tetragonalen Gitters wurde in einer Abhandlung von J.L. Hoard und A.E. Newkirk (5) über die Polymorphie des Bors ein nicht-stöchiometrischer Boridmechanismus für die Bildung des I-tetragonalen Bors auf Tantaloberflächen vorgeschlagen. Die Autoren nahmen an, daß in den ersten Schichten I-tetragonales Tantalborid $(B_{12})_4B_2Ta_2$ ($=TaB_{25}$) entsteht. Ist aber die Geschwindigkeit der Borabscheidung größer, als die radiale Nachdiffusion von Tantal in die I-tetragonale Schicht, so verarmt sie an Tantal und schließlich wächst reines I-tetragonales Bor auf. Man kann also von einem epitaktischen Aufwachsen von I-tetragonalem Bor auf TaB_{25} sprechen. Dieses hypothetische TaB_{25} ist aber bislang nicht darstellbar gewesen, während andere I-tetragonale Metallboride zugänglich sind.

B.F. Decker und J.S. Kasper (41) meldeten in einer Kurzmitteilung 1960 die Hochdrucksynthese von NiB_{25} . Dieses Metallborid mit I-tetragonaler Struktur wurde aus den Elementen bei 1600°C und $80\,000 \text{ atm}$ Druck dargestellt. Die Raumgruppe war $P4_2/nm$; $a=8.986 \text{ \AA}$, $c=5.078 \text{ \AA}$. Die ex-

perimentelle Dichte betrug 2.60 gcm^{-3} , was etwas weniger als 2 Nickelatomen pro Elementarzelle entspricht. Ein ausführlicher Bericht wurde angekündigt, erschien aber in der Folgezeit nicht.

M. Picon, P. Pichat und J. Cueilleron (42) reduzierten BCl_3 mit geschmolzenem Zink bei $600\text{--}700^\circ\text{C}$ und erhielten Einkristalle mit einem Debye-Scherrer-Diagramm analog dem I-tetragonalen Bor. Die Dichte schwankte zwischen 2.60 und 2.75 gcm^{-3} . Eine spektroskopische Zinkanalyse lieferte ca. 20 Gew% Zn, was ca. 4 Atom% (B_{25}Zn) entspricht. Die Zellkonstanten wurden mit $a=9.006 \text{ \AA}$ und $c=5.062 \text{ \AA}$ angegeben. Beim Erhitzen im Vakuum zerfiel das Borid unter Bildung von α -rhomboedrischem Bor.

H. Ito (43) untersuchte ebenfalls die Reduktion von BCl_3 mit Zn und stellte fest, daß das abgeschiedene Bor mit viel Zn und wenig Si kontaminiert war. Bei erhöhter Temperatur konnte Zn abgetrennt werden, Si nicht. Das Silizium sollte aus dem Quarz des Reaktionsgefäßes stammen.

Als weitere Metallatome wurden Al und Be in das Gitter des I-tetragonalen Bors eingebaut. H.J. Becher (44) erhitzte α -rhomboedrisches Bor mit feinverteiltem Beryllpulver und erhielt ein Borid der Zusammensetzung B_{12}Be (B_{48}Be_4) mit I-tetragonaler Borstruktur. Da Einkristalle dieser Phase bislang nicht hergestellt werden konnten, ist es nur möglich über die Verteilung der Be-Atome zu spekulieren. Möglich wäre eine Besetzung der Lücken 4(c). Die andere Alternative ist eine Besetzung der Lücken 2(b) mit Be-Atomen und eine statistische Verteilung der restlichen 2 Be-Atome auf die Lücken 4(c). B_{12}Be wurde mit BCl_3 im Bombenrohr auf $275\text{--}360^\circ\text{C}$ erhitzt (44a). Dabei wird

das Beryllium aus dem Gitter des I-tetragonalen Bors verdrängt und Bor eingebaut. Das entstehende BeCl_2 kann im Hochvakuum abgetrennt werden. Das BCl_3 reagiert nur auf der Oberfläche der B_{12}Be -Kristalle, von dort diffundieren die Boratome in das Gitter unter Ausstoßung der Be-Atome. Ein teilweiser Ersatz von Be durch Si gelang in einer analogen Reaktion. Das dabei gebildete $(\text{Be},\text{Si})\text{B}_{12}$ (45) kann durch Umkristallisation aus einer Aluminiumschmelze unter Strukturserhaltung einkristallin erhalten werden. BeB_{12} bildet dagegen in Al-Schmelzen BeB_6 und $\alpha\text{-AlB}_{12}$. Beide Phasen sind isostrukturell mit dem II-tetragonalen Bor. Silizium stabilisiert also das I-tetragonale Gitter im Gegensatz zu Beryllium. H.J. Becher und H. Neidhard (46) gelang auch der partielle Ersatz von Be durch Al. Die gebildete Phase hat die ungefähre Zusammensetzung $\text{Al}_{0.6}\text{Be}_{0.4}\text{B}_{12}$, die Dichte ist 2.51 gcm^{-3} , $a=8.82 \text{ \AA}$, $c=5.08 \text{ \AA}$. Diese Phase war jedoch nur bei Anwesenheit geringer Mengen C und Si erhältlich, was für eine weitere Besetzung der Lücken durch diese Fremdatome spricht.

Der Wert der Aussagen über bislang bearbeitete Metallboride mit I-tetragonaler Struktur reduziert sich dadurch, daß keine Einkristalle der entsprechenden Phasen untersucht wurden, sondern nur Debyeogramme miteinander verglichen wurden. Erst eine genaue Strukturanalyse von Einkristallen der entsprechenden Phasen könnte die interessierenden Fragen (Lückenbesetzung, Veränderung der Bindungslängen durch Einbau von Fremdatomen) beantworten. An die Stelle wird wieder deutlich, daß das Problem der Bor- und Borid-Phasen mehr auf präparativen, denn auf kristallographischem Gebiet liegt.

Eine sehr genaue Einkristallröntgenstrukturanalyse liegt von den beiden I-tetragonalen Nichtmetallboriden $B_{48}B_2C_2$ und $B_{48}B_2N_2$ vor (47). Es konnte gezeigt werden, daß die Kohlenstoff- bzw Stickstoffatome die Punktlage 2(b) besetzen. Die Einzelboratome verteilen sich im Falle des $B_{48}B_2C_2$ auf zwei 8-zählige Punktlagen, 8(i) und 8(h), statistisch. Im Falle des $B_{48}B_2N_2$ verteilen sich die Einzelboratome statistisch auf die Punktlage 8(i). Beide erwähnten 8-zähligen Punktlagen ergeben sich durch Aufspaltung der in Abbildung 14⁺ eingezeichneten zentralen Punktlage 4(c). Eine geringe Elektronendichte ist zudem im Ursprung der Elementarzelle, Punktlage 2(a) nachweisbar.

K. Ploog und E. Amberger (48) und M. Druminski (49) beschäftigten sich mit dem Einfluß geringer Kohlenstoffdotierungen. Dabei konnte nachgewiesen werden, daß bei extrem reinen Bedingungen, ohne Zusatz von Kohlenstoffkomponenten im Pyrolysegas die I-tetragonale Struktur des elementaren Bors nicht entsteht.

2.3.4. Das II-tetragonale Bor

Von Talley und Mitarbeitern (50,51) wurde 1960 in mikrokristalliner Form eine Bor-Phase bei der Reduktion von BBr_3 mit H_2 bei $1270^\circ C$ an Wolfram- und Rheniumdrähten abgeschieden. Es handelte sich um schwarzglänzende Kristalle. Dünne Schichten erschienen im Durchlicht rot. Nach Angaben der Autoren ist diese Modifikation des elementaren Bors bis $1400^\circ C$ stabil, allerdings kristallisiert aus einer Al-Schmelze des II-tetragonalen Bors β -Bor aus. Die Debye-Scherrer-Diagramme wurden tetragonal indiziert, die Raumgruppe ist $P4_122$; $a=10.12 \text{ \AA}$, $c=14.14 \text{ \AA}$. Die Dichte beträgt

⁺Seite 31

2.364 gcm^{-3} . Das bedeutet 190.6 Boratome pro Elementarzelle (192 Boratome wären 16 Ikosaeder). W.Dietze(52) und M. Druminski (49) erhielten gelegentlich bei sehr speziellen Bedingungen II-tetragonales Bor als Nebenprodukt. Bis 1970 war jedoch keine weitere Veröffentlichung über diese Bor-modifikation erschienen. J.L. Hoard (10) veranlaßte dies auch in diesem Fall von einem Grenzfall eines 'nichtstöchiometrischen Borids' zu sprechen. Untersuchungen von K. Floog (53), die in reproduzierbarer Weise zu Einkristallen von II-tetragonalem Bor führten, bewiesen, daß es sich um eine reine Modifikation des Bors handelt. Versuch die Struktur in Zusammenarbeit mit G. Will aufzuklären blieben bislang erfolglos. Gelänge die Strukturaufklärung des II-tetragonalen Bors, so wären auch die Strukturen der beiden Derivate des II-tetragonalen Bors, BeB_6 und $\alpha\text{-AlB}_{12}$ vermutlich schnell zu lösen. Die Achsen dieser beiden Phasen sind gleich lang und betragen $a=10.16 \text{ \AA}$ und $c=14.28 \text{ \AA}$ und unterscheiden sich nur unwesentlich von den Parametern des II-tetragonalen Bors. Von Interesse ist, ob von der Aufklärung der Struktur des YB_{66} neue Impulse für die Auflösung der Struktur des II-tetragonalen Bors ausgehen.

2.3.5. Das amorphe Bor.

Das amorphe Bor kann im weitesten Sinne als polymorphe Form des Bors angesehen werden. 1958 wurde es erstmals von C.P. Talley (54) ausführlich studiert. Es ist durch Pyrolyse zwischen 800 und 1200°C von BBr_3 mit H_2 an ThO_2 -haltigen Wolframdrähten zugänglich, wenn man die Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit sehr hoch wählt. J.S. Gillespie (55) verfolgte röntgenographisch die Umwandlung von amorphen Bor in β -Bor beim langsamen Erhitzen im UHV.

von amorphem Bor in β -Bor beim langsamen Erhitzen im UHV. Dabei stellte er die schrittweise Umwandlung der zwei diffusen Banden des amorphen Bors in das Diagramm des β -Bors fest. Er nahm an, daß es sich bei amorphem Bor um ein äußerst mikrokristallines β -Bor handelt. H.A. Lipsitt (56) konnte röntgenographisch und elektronenmikroskopisch nachweisen, daß es sich bei amorphem Bor um eine Schichtenstruktur mit ausgeprägter Fehlordnung handelt. P.L. Lundquist (57) bestimmte den Durchmesser von Kristalliten eines auf Wolframsubstraten hergestellten amorphen Bors zu ca 30 Å. Die Elementarzelle wies eine Struktur auf, die zwischen der des α -Bors und der des I-tetragonalen Bors liegt. Je nach Darstellungsbedingungen werden also im amorphen Bor bestimmte Nahordnungen ausgebildet.

2.3.6. Hektoboride

In den letzten Jahren sind verschiedene extrem borreiche Metallboride dargestellt worden. Sie enthalten zwischen 1 und 2 Atom% Metallgehalt. Die Strukturaufklärung von YB_{66} (58) und von ThB_{66} (59) ist gelungen. A.U. Seybolt (60) gelang 1960 die Darstellung einer B-Y-Phase. Die Zusammensetzung wurde mit YB_{70} und teils auch mit YB_{100} (daher der Name Hektoboride) angegeben. In der Folgezeit wurden weitere Phasen mit der ungefähren Zusammensetzung MB_{70} mit $\text{M}=\text{Ho}, \text{Tb}, \text{Yb}$ (61), YbB_{100} und GdB_{100} (62) bekannt, deren Diffraktionsmuster denen des YB_{66} ähnelten. H.A. Eick (63) schließlich berichtete über die Existenz von PuB_{100} .

Alle obengenannten Phasen sind kubisch flächenzentriert und besitzen die Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{c}$ (O_h^6); $a = 23.440 \text{ Å}$ im Falle des YB_{66} . Die Zelllängen der anderen Phasen sind

sehr ähnlich. Alle Phasen dürften dasselbe dreidimensionale Bornetzwerk besitzen und sich nur in der Besetzung der Lücken mit Metallatomen unterscheiden. Eine Pattersonsynthese führte zur Festlegung der Yttriumatome. Sie besetzen zur Hälfte die 48-zählige Lage 48(f). Durch die in der Pattersonsynthese ebenfalls sichtbaren Y-B-Vektoren konnte ein Großteil der Borlagen erschlossen werden. Von den 1584 in der Elementarzelle vorhandenen Boratome sind 1248 in 8 B_{156} -Einheiten ($= (B_{12})(B_{12})_{12}$) zusammengefaßt, die das entscheidende Strukturelement dieser Phase darstellen. Diese B_{156} -Einheiten besitzen volle Ikosaedersymmetrie; es handelt sich um 12 ikosaedrisch um ein zentrales Ikosaeder angeordnete Ikosaeder. Vergleiche hierzu die B_{84} -Einheit ($= (B_{12})(B_{12/2})_{12}$) im β -Bor, bei der ein zentrales Ikosaeder ikosaedrisch von 12 Halbikosaedern umgeben ist. Die 2-zähligen Achsen des zentralen Ikosaeders in einer B_{156} -Einheit fallen mit den Zellachsen zusammen. Die zentralen Ikosaeder sind deutlich komprimiert, die peripheren Ikosaeder sind größer. Die zentralen Ikosaeder sind zudem regelmäßiger als die peripheren gebaut. Das durch die B_{156} -Einheiten aufgebaute Netzwerk besitzt Kanäle parallel zu den Zellachsen. In diesen Kanälen befinden sich auf den 4-zähligen Achsen die 24 Y-Atome. Je zwei Positionen der 48-zähligen Punktlage sind so eng benachbart, daß immer nur abwechselnd eine der beiden Positionen von einem Y-Atom besetzt werden kann. Hieraus erklärt sich die Halbbesetzung der 48-zähligen Punktlage 48(f). In diesen Kanälen wird um die Y-Atome herum zusätzliche Elektronendichte beobachtet, allerdings mit niedriger Peakhöhe als bei den

Ikosaederboratomen. Die Peaks überlappen sich teilweise stark, so daß es nicht möglich ist, nur eine Anordnung anzugeben. Die Autoren schließen nicht aus, daß noch andere Konfigurationen, als die beiden von ihnen angegebenen existieren. Ohne hier die exakte Beschreibung der Konfigurationen zu geben, läßt sich vereinfacht sagen, daß an die 4 peripheren Ikosaeder der 4 ein Y-Atom umgebende B_{156} -Einheiten Ikosaederbruchstücke ankondensiert sind, die zusammen mit je drei Ikosaederboratomen eines peripheren Ikosaeders der B_{156} -Einheit für eine höhere Koordinationszahl des zentralen Metallatoms sorgen.

2.3.7. Das Phasensystem Bor-Titan

Die metallreiche Seite dieses binären Phasensystems war und ist Gegenstand ausgeprägten Studiums.

TiB_2 (73), TiB (68,69,118), Ti_2B (69), Ti_2B_5 (69), Ti_3B_4 (76) und TiB_{12} (77) wurden in der Literatur beschrieben oder erwähnt.

P. Ehrlich (118) untersuchte 1949 das Phasensystem Bor-Titan und fand neben TiB_2 , das die AlB_2 -Struktur besitzt ein kubisches Monoborid TiB , für das er die Zinkblendestruktur annahm. L.H. Andersson und R. Kiessling (119) wiesen darauf hin, daß diese Struktur unwahrscheinlich sei und schlugen eine NaCl -Struktur für TiB vor. L. Brewer, D.L. Sawyer, D.H. Templeton und C.H. Dauben (120) zeigten auf, daß es sich bei Ehrlichs TiB um TiN handeln dürfte. Diese Unstimmigkeiten in der Literatur weisen erneut auf die Probleme hin, die dadurch entstehen, daß von vielen Bor-Metall-Phasen keine exakten Analysen und keine Einkristallröntgenstrukturanalysen vorliegen. J.S. Kasper und B.F. Decker stellten durch Lichtbogenschmelzen von Titan (77 Atom%) und gepulvertem Bor (23 Atom%) das Monoborid $\text{TiB}_{1.1}$ dar (68). Die Elementarzelle ist orthorhombisch ($a=6.12 \text{ \AA}$, $b=3.06 \text{ \AA}$, $c=4.56 \text{ \AA}$) bzw. pseudo-tetragonal ($a=2b$). $\text{TiB}_{1.1}$ besitzt die FeB -Struktur (121) und enthält Zick-Zack-Bor Ketten. B. Post und F.W. Glaser (69) fanden im Phasensystem B-Ti auch ein kubisches Monoborid mit $a=4.24 \pm 0.02 \text{ \AA}$, das sie für identisch mit Ehrlichs Monoborid TiB ($a=4.20 \text{ \AA}$) hielten. Die Anwesenheit von Stickstoff und Kohlenstoff konnte analytisch ausgeschlossen werden.

Dieselben Autoren behaupteten auch die Existenz von Ti_2B , doch legen die angegebenen Elementarachsen der tetragonalen Zelle ($a=6.11 \text{ \AA}$, $c=4.56 \text{ \AA}$) die Vermutung nahe, daß es sich um $\text{TiB}_{1.1}$ handelt. Da Pulverdaten interpretiert wurden konnte leicht übersehen werden, daß es sich um eine pseudo-tetragonale Zelle handelt.

B. Post und F.W. Glaser beschrieben auch Ti_2B_5 (69). Die primitive, hexagonale Zelle ($a=2.98 \text{ \AA}$, $c=13.98 \text{ \AA}$) enthält zwei Formeleinheiten. Die Raumgruppe ist $P 6_3/mmc$. Ti_2B_5 ist isostrukturell mit W_2B_5 .

R.G. Fenish (76) beschrieb Ti_3B_4 , das isostrukturell mit Ta_3B_4 ist. Die orthorhombische Elementarzelle ($a=3.259 \text{ \AA}$, $b=13.73 \text{ \AA}$, $c=3.042 \text{ \AA}$) enthält 2 Formeleinheiten.

H.M. Greenhouse, O.E. Accountius und H.H. Sisler (77) hielten es für möglich, daß die bei ihrer Zersetzung von TiC und B_4C bei 1920°C neben TiB_2 und C gebildete Phase TiB_{12} sein könnte. Es handelt sich um die einzige Erwähnung eines borreichen Titanborids. Allerdings darf bei den hier angewendeten Bedingungen - Graphittiegel - wohl ausgeschlossen werden, daß es sich um eine binäre B-Ti-Phase handelt. Weder eine analytische Bestimmung der Phase, noch eine Dichtebestimmung, noch Angaben über Elementarachsen wurden von diesem borreichen Titanborid veröffentlicht.

Titan bildet ein sehr stabiles Diborid TiB_2 (73), das ein außerordentlich guter thermischer und elektrischer Leiter ist und bei ca. 2900°C schmilzt (74). TiB_2 kristallisiert hexagonal ($a=3.028 \text{ \AA}$, $c=3.228 \text{ \AA}$). Die Raum-

gruppe ist $P6/mmm$ (40). Die Boratome bilden zweidimensionale Schichten, der B-B-Abstand beträgt $1.75 \text{ \AA}$. Die Homogenitätszone der Phase soll schmal sein (74). Der elektrische Widerstand beträgt $10 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ (75) für Kristallpulver.

Ein Phasendiagramm für das binäre System B-Ti wurde 1954 für den Bereich von 0-70 Atom% B angegeben (67) doch dürfte es recht fehlerhaft sein.

2.3.8. Das System Bor-Vanadium

Analog dem System Bor-Titan wurde auch hier das Schwerkraft der Untersuchungen auf die metallreiche Seite gelegt. VB_2 (73), VB (80), V_3B_4 (79), V_2B_3 , V_5B_6 (128), V_3B (81), V_2B (78,81) und V_3B_2 (81) wurden in der Literatur beschrieben oder erwähnt. Zusätzlich könnte noch eine Hochtemperaturform des V_3B_2 existieren (82).

Vanadiumdiborid VB_2 ist isostrukturell mit TiB_2 (AlB_2 -Typ). Die hexagonale Raumgruppe ist $P6/mmm$. $a=2.998 \text{ \AA}$, $c=3.057 \text{ \AA}$. Die Boratome liegen in Form von hexagonalen Schichten vor. Der B-B-Abstand beträgt $1.73 \text{ \AA}$, der B-V-Abstand $2.31 \text{ \AA}$. Jedes Boratom befindet sich im Zentrum eines trigonalen Antiprismas.

Vanadiummonoborid ist isostrukturell mit CrB . Die orthorhombische Zelle enthält 4 Formeleinheiten. Folgende Achsen wurden gemessen (80): $a=3.10$, $b=8.17$, $c=2.98$ jeweils in $\text{\AA}$.

V_3B_4 ist isomorph mit Ti_3B_4 und besitzt die Ta_3B_4 -Struktur. Doppelketten von Boratomen liegen dieser Struktur zugrunde. Die Elementarzellendaten wurden wie folgt angegeben (79): $a=3.030 \text{ \AA}$, $b=13.18 \text{ \AA}$ und $c=2.986 \text{ \AA}$.

V_2B_3 und V_5B_6 sind strukturell verwandt und kristallisieren orthorhombisch. Die Achsen beider Phasen sollen identisch sein: $a=3.061$, $b=18.40 \text{ \AA}$ und $c=2.984 \text{ \AA}$. Die Raumgruppe ist Cmcn.

V_3B_2 , V_2B , V_3B sind ebenfalls strukturell verwandt. Die Raumgruppe ist $P4/mbm$. Folgende tetragonale Achsen wurden bestimmt: $a=5.735 \text{ \AA}$, $c=3.026 \text{ \AA}$. Eine Isotypie mit U_3Si_2 (83) drängt sich auf. Die Vanadiumverteilung ist in allen drei Grenzzusammensetzungen gleich. Bor besetzt eine 2-zählige Punktlage 2(d) in reinem V_3B und eine 4-zählige 4(g) im V_3B_2 . In V_3B treten Boreinzelatome auf, in V_3B_2 B-B-Paare. V_2B ist die ideale Mischform: die Hälfte aller B-B-Paare ist durch Einzelboratome ersetzt. Ein Vergleich der berechneten und beobachteten Intensitäten macht V_3B unwahrscheinlich, V_3B_2 kann als wahrscheinlich angesehen werden, wobei auch ein Teil der B-B-Paare durch Einzelboratome ersetzt sein kann (V_2B). Eine sichere Entscheidung wird erst eine Einkristallröntgenstrukturanalyse zusammen mit einer chemischen Analyse bringen.

Zusammenfassend läßt sich sowohl vom System B-Ti, als auch vom System B-V sagen, daß außer den Diboriden alle anderen Phasen als echte binäre Phasen der Systeme mehr oder weniger umstritten sind. In der Regel wurden Pulveraufnahmen interpretiert und kaum exakte Analysen der Proben durchgeführt. Speziell liegen kaum Angaben über die als Verunreinigungen (möglicherweise) vorkommenden Elemente C, O, N und Si vor.

3. Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit wurde speziell durch Berichte über binäre Metallboride mit I-tetragonaler Borstruktur angeregt. J.S. Kasper und B.F. Decker synthetisierten NiB_{25} (41); M. Picon et al ZnB_{25} (42) und H.J. Becher BeB_{12} (44). Von keiner dieser Phasen liegt bis heute eine Einkristallröntgenstrukturanalyse vor. Kasper und Decker nahmen in ihrer Kurzmitteilung die Punktlage 2(a) für die Nickelatome an, M. Picon sprach nur von einer Ähnlichkeit mit I-tetragonalem Bor und Becher sagte nur, daß die Hälfte der 8 Lücken im I-tetragonalen Borgitter mit Berylliumatomen besetzt sei, welche genau, konnte er an Hand der Pulveraufnahmen nicht entscheiden. Allerdings favorisierte er aus Gründen der berechneten und beobachteten Dichte eine statistische Besetzung von 2(b) und 4(c).

All diese Unsicherheiten bzw Spekulationen über die Besetzung der Lücken des I-tetragonalen Bors mit Metallatomen, ließ es von Interesse erscheinen weitere Metallatome in das Gitter des I-tetragonalen Bors einzubauen, Einkristalle dieser neuen Phasen herzustellen und eine exakte Einkristallstrukturanalyse durchzuführen.

Dotierungsversuche von K. Ploog mit Kohlenstoff (53) und von H. Schmidt mit Stickstoff (91) führten bei bestimmten, reproduzierbaren Bedingungen zu hinreichend guten Einkristallen. Diese Erkenntnisse konnte man sich zu Nutzen machen, um auch zu Einkristallen von Metallboriden mit I-tetragonaler Struktur zu kommen.

Eine weitere interessierende Frage war, ob das I-tetragonale Gitter durch Metallatome geeigneter Größe allein

induzierbar ist, oder ob die Induzierung durch Zumischung einer Kohlenstoff- bzw Stickstoffkomponente erfolgen muß. Dies beinhaltet die Frage, ob es echte binäre Metallboride mit I-tetragonaler Struktur gibt, oder ob stets ein Nichtmetall, wie Kohlenstoff oder Stickstoff zur Stabilisierung des I-tetragonalen Borgitters vonnöten ist, also nur ternäre Bor-Metall-Nichtmetall-Phasen mit I-tetragonaler Struktur existieren.

Als Dotierungsmetalle sollten Titan und Vanadium ausprobiert werden. Dies hatte verschiedene Gründe: 1. Beide Metalle bilden leichtflüchtige Halogenide. Dies war die Grundvoraussetzung um das von A.E. Arkel und J.H. de Boer (92) beschriebene Verfahren anwenden zu können. 2. Einige dieser Halogenide konnten mit Wasserstoff bei der für die Bildung des I-tetragonalen Gitters optimalen Temperatur von ca. 1150°C mit hinreichender Geschwindigkeit zersetzt werden. 3. Die Atomradien von Titan und Vanadium hatten die Größe, die eine Bor-Metall-Wechselwirkung mit hinreichendem Stabilisierungseffekt auf das I-tetragonale Gitter erwarten ließ. 4. Im Falle einer Primärinduzierung des I-tetragonalen Gitters durch C oder N und einer erwarteten Lokalisierung der Metallatome auf 2(a) würden Metall-Nichtmetall-Ketten entstehen längs derer Supraleitung denkbar wäre.

Bei dem oben erwähnten Verfahren von Arkel/deBoer (92) handelt es sich um eine Aufwachstechnik, bei der eine oder mehrere gasförmige Komponenten an einer heißen Substratoberfläche unter Abscheidung der reinen Elemente zerlegt werden. Schmelzreaktionen, wie sie vielfach Anwendung finden, beinhalten stets die Gefahr der Einschleppung von

Fremdatomen aus dem Tiegelmaterial in die zu bildende Phase. Dies gilt speziell bei Bor, das mit nahezu jedem Element bei erhöhter Temperatur reagiert.

Als Substratoberfläche wurde röntgenamorphes Bornitrid BN auf spektralreinem Graphit verwendet. Dieses Material hatte sich in unserem Arbeitskreis bis zu 1750°C Substrattemperatur ausgezeichnet bewährt (95). Kohlenstoff- oder Stickstoffdiffusion in die Abscheidung konnten bei sorgfältig hergestellten BN-Überzügen nicht beobachtet werden. Der Graphitkern war wegen der Hochfrequenz-Induktionsheizung unumgänglich.

Nach der Herstellung und Analyse der neuen Phasen sollte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse die Struktur der Phasen ermittelt werden.

Auf extrem saubere Reaktionsbedingungen und einwandfreie Reproduzierbarkeit aller Versuche mußte selbstverständlich geachtet werden.

4. Beschreibung und Interpretation der Ergebnisse.

4.1. Beschreibung und Interpretation der experimentellen Ergebnisse.

4.1.1. Abscheidung von röntgenamorphem Bornitrid auf Graphit durch Pyrolyse von 2.4.6.-Trichlorborazol.

Für die Abscheidung elementaren Bors und borreicher Boride aus der Gasphase wurden Substrate wie Wolfram (50), Tantal (6), Rhenium (50), Graphit, Quarz (93), Siliziumcarbid (94) und zonengeschmolzenes Bor (93) verwendet. Die meisten dieser Materialien haben den Nachteil, daß sie bei den erwarteten Pyrolysetemperaturen um 1200°C in bereits stärkerem Maße mit dem abgeschiedenen Bor reagieren bzw dem abgeschieden borreichen Borid. Zumindestens aber wird die Eindiffusion von Fremdatomen aus dem Substrat ein Unsicherheitsfaktor, der die Interpretation der Versuchsergebnisse erschwert und die Ergebnisse als solche relativiert. So wurde berichtet (9), daß der im ppm-Bereich liegende Kohlenstoffgehalt in Tantaldrähten üblicher Qualität einen Einfluß auf die Bildung reiner Bormodifikationen hat.

Röntgenamorphes BN als Überzug auf einigen der erwähnten Substrate hat sich zumindest bis 1500°C als ausgezeichnete Diffusionsbarriere erwiesen. Graphit wird in unserem Arbeitskreis seit einiger Zeit als Substrat verwendet. Detaillierte Untersuchungen von H. Schmidt (91) über optimale Abscheidungsbedingungen von BN auf Graphit konnten in dieser Arbeit Bestätigung finden. Nach P. Rauh (95) ist die durch BN gebildete Diffusionsbarriere bis 1750°C völlig intakt. BN wurde durch Pyrolyse von 2.4.6.-Trichlorborazol dargestellt. 2.4.6.-Trichlorborazol wurde auf trok-

kenem Weg nach einer von C.A. Brown und A.W. Laubengayer (96) beschriebenen Reaktion zugänglich. Die Reaktion



wurde bei ca. 220°C im Röhrenofen durchgeführt, wobei das Präparat in langen farblosen Nadeln anfiel. Die naß-chemische übliche Darstellung in Chlorbenzol (97,98) sollte vermieden werden, da eine Verunreinigung durch C-haltige Verbindungen nicht völlig auszuschließen ist. Das Rohprodukt wurde bei 60 - 80°C im HV durch Sublimation gereinigt. Das Präparat ist bei Zimmertemperatur und Feuchtigkeitsausschluß längere Zeit haltbar (99). Nach den bereits erwähnten Untersuchungen von H. Schmidt (91) ist der optimale Bereich für die Abscheidung von BN aus 2.4.6.-Trichlorborazol bei ca. 1250°C Pyrolysetemperatur und einer Tension des 2.4.6.-Trichlorborazol von ca. 3 Torr. Diese Ergebnisse konnten in eigenen Versuchen vollauf bestätigt werden. Kontrollanalysen von H. Schmidt zeigten innerhalb der Fehlergrenzen der Kohlenstoffbestimmung (0.2%) Abwesenheit von C an und wurden deshalb nicht wiederholt. Die verwendeten Graphitscheibchen und -zylinder mit einem Durchmesser von 10-15 mm waren zentral durchboert und auf Graphitstäben befindlich. Die Hochfrequenzheizung der Graphitscheibchen(zylinder) führt im wesentlichen durch die thermische Leitfähigkeit von Graphit auch zu einer starken Erhitzung des oberen Teils des Graphitstabes auf dem sich das Scheibchen (bzw der Zylinder) befindet. Als Folge davon scheidet sich auch im oberen Teil des Stabes BN ab. Die Dicke des BN-Überzuges kann zum einen im Stereomikroskop beurteilt werden, zum anderen sind Interferenz-

ringe am Graphitstab in ca. 5 cm Entfernung vom Scheibchen bzw Zylinder ein gutes Kriterium dafür, daß bis zu dieser Entfernung von der Pyrolysezone ein BN-Überzug existiert, wenngleich dann die Dicke mit der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes vergleichbar wird. Bei zu dünnen Überzügen werden diese Interferenzringe unmittelbar unter dem Scheibchen (Zylinder) oder bereits auf dem Scheibchen (Zylinder) beobachtet. Die Induzierung des 1-tetragonalen Borgitters durch Kohlenstoffdiffusion ist im Falle der reinen Borhalogenidpyrolyse dann beobachtbar. Daher wurden zu dünne BN-Überzüge verworfen. Abbildung 16 zeigt eine Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahme von röntgenamorphem BN mit einigen Kristallisationszentren der Phase $B_{50}V_x$.

4.1.2. Abscheidungen durch Pyrolyse von $BX_3/TiX_4/H_2$ -Gemischen (X = Halogen)

Da die pyrolytische Abscheidung reiner Bormodifikationen in unserem Arbeitskreis genau untersucht worden war und spätere Dotierungsversuche mit Kohlenstoff und Stickstoff stattfanden, die den Zweck hatten die borreiche Seite der jeweiligen Phasensysteme zu studieren, lag es nahe die Dotierungsversuche auf Metallatome auszudehnen. Die apparative Technik sollte beibehalten werden, da sie sich sowohl bei den reinen Borhalogenidpyrolysen, als auch bei den Dotierungsversuchen bewährt hatte. Dies setzte voraus, daß als Metallkomponente im van Arkel/de Boer-Verfahren (92) eine pyrolysierbare Metallkomponente zur Anwendung kam, die hinreichend leicht verdampfbar war und in dem für Borphasenabscheidungen optimalen Temperaturbereich von $1000-1500^{\circ}C$ eine hinreichende Zersetzlichkeit hatte.



Abb. 16 Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahme von röntgenamorphem BN mit einigen Kristallisationszentren der Phase $B_{50}V_x$ (Versuch 23). Bildfeld 4.1×4.1 mm. Vergrößerung ca. 17x.



Abb. 17 Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahme eines TiB_2 -Blättchens mit aufgewachsenem TiB_2 -Bäumchen. Bildfeld 1.5×1.5 mm. Vergrößerung ca. 45x.

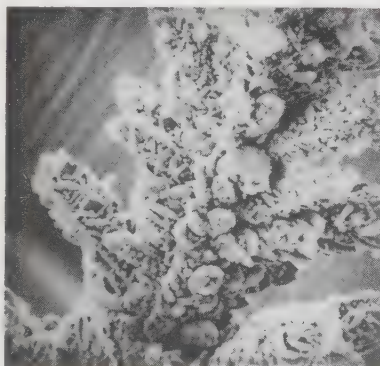


Abb. 18 Ausschnitt aus dem TiB_2 -Bäumchen. Bildfeld ca. 0.15×0.15 mm. Vergrößerung ca. 450x.

Da von Anfang an die Induzierung des I-tetragonalen Gitters des Bors durch Metallatome vorgesehen war, mußten auch strukturelle Gesichtspunkte bei der Wahl der Metallatome bzw der Metallkomponente berücksichtigt werden.

Unter dem Aspekt der Kovalenzradien kamen die 3-d-Nebengruppenelemente in Frage. Wurde zusätzlich noch die hinreichende Verdampfbarkeit der Metallkomponente berücksichtigt, so waren nur Titan und Vanadium geeignet. Beide Elemente bilden Tetrahalogenide, die relativ leicht verdampfbar sind und bei Zumischung von Wasserstoff im interessierenden Temperaturbereich zersetzbar sind. Ein weiteres Kriterium war, daß beide Halogenide mit hinreichender Reinheit zugänglich sind. Die Tensionen der Metallhalogenide des Cr bis Ni sind sehr niedrig. Sie ließen sich nur in einer veränderten Pyrolyseapparatur einsetzen.

4.1.2.1. Abscheidungen durch Pyrolyse von $\text{BBr}_3/\text{TiJ}_4/\text{H}_2$ -Gemischen (Versuche 2 - 9)

1100-1200°C Substrattemperatur erwiesen sich bei vielen Dotierungsversuchen mit Kohlenstoffkomponenten und Stickstoff als optimaler Temperaturbereich für die Induzierung des I-tetragonalen Borgitters. Die erste Versuchsreihe ging von den bekannten, günstigsten Darstellungsbedingungen für die Bildung des I-tetragonalen Gitters bei Dotierungsversuchen aus und mischte in wechselndem Maße die Titankomponente zu.

Ein Orientierungsversuch bei 1100°C Substrattemperatur, 1,3 l H_2 pro Stunde und einem Molverhältnis im Synthesegas von $\text{BBr}_3:\text{TiJ}_4 = 50:1$ führte zur ausschließlichen Bildung von TiB_2 (Versuch 2). Ausbildung 17⁺ zeigt eine Ra-

ster-Elektronenmikroskop-Aufnahme eines typischen TiB_2 -Plättchens mit oben aufgewachsenem TiB_2 -Bäumchen. Abbildung 18⁺ zeigt eine Aufnahme des TiB_2 -Bäumchens in starker Vergrößerung. Nachdem ausgeschlossen werden konnte, daß bei Versuch 2 eine Verstopfung der Zufuhr des BBr_3/H_2 -Gemisches vorlag, was zu einem erhöhten Ti-Angebot geführt hätte, wurde in Versuch 3 die Tension des TiJ_4 gesenkt.

Das Molverhältnis $\text{BBr}_3:\text{TiJ}_4$ wurde auf 470:1 in Versuch 3 eingestellt und die Abscheidung von β -Bor, eventuell einem titanhaltigem β -rhomboedrischen Bor erwartet. Statt dessen wurde eine metallisch-glänzende, mikro- bis grobkristalline Abscheidung beobachtet, die schon bei der ersten visuellen Untersuchung unter dem Stereomikroskop wegen der Ähnlichkeit mit β -Bor, noch mit TiB_2 hatte. Die ersten röntgenographischen Untersuchungen dieser Abscheidung, die mittels Debye-Scherrer-Aufnahmen durchgeführt wurden, zeigten eine große Ähnlichkeit zu entsprechenden Aufnahmen der I-tetragonalen Borcarbide $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{C}_x$ ($x = 1-2$). Was die Intensität gleicher Reflexe betrifft, traten allerdings wesentliche Unterschiede auf. Ein Charakteristikum der neuen Phase war der sehr intensive innerste Reflex ($\theta = 7.0^\circ$), der später als Reflex (110) indiziert werden konnte. Dieser Reflex kann bei einer photographischen Aufzeichnung der Intensitätsdaten durch Weissenberg-Aufnahmen im Falle der I-tetragonalen Borcarbide nicht beobachtet werden. Bei J.L. Hoards Einkristalldaten (7) des B_{48}B_2 , die aus einer Diffraktometermessung stammen, erhält der Reflex (110) die Intensität 3 einer Skala von 1 bis 100. Der Reflex (110)

⁺Seite 53

fällt in einen Bereich starken Untergrunds. Dies hat zur Folge, daß er nur bei ausreichendem Kontrast zu diesem Untergrund beobachtbar ist. Die Indizierung der Reflexe wurde mit einem Schnittmusterbogen für das tetragonale System durchgeführt und lieferte die Elementarzellenachsen $a=8.83 \text{ \AA}$ und $c=5.07 \text{ \AA}$. Die Indizierung war mit den Erfordernissen der Raumgruppe $P4_2/nnm$, die charakteristisch für das I-tetragonale Gitter des Bors ist, in Einklang. Die beobachtete Dichte für die neue Phase von $2.575 - 2.585 \text{ gcm}^{-3}$ lag wesentlich über der der I-tetragonalen Borcarbide $B_{50}C$ (2.39 gcm^{-3}) und $B_{50}C_2$ (2.43 gcm^{-3}). Die erwähnten Befunde gaben einen deutlichen Hinweis auf den Einbau von Titan in das I-tetragonale Gitter des Bors. Der Qualitative Nachweis des Titans gelang mit H_2O_2 und anschließender Maskierung des Titans mit Ammoniumfluorid. Quantitativ wurde der Titangehalt zu 2.97 Atom% (=11.9 Gew%) Titan bestimmt (100). Danach handelt es sich bei der neuen Phase um $B_{32.7}Ti$ oder kristallchemisch um $(B_{12})_4B_2Ti_{1.53}$. Die Gitteraufweitung in Richtung der a-Achse um 0.9% ist ein weiterer Hinweis auf einen Einbau von Titanatomen in das Gitter des I-tetragonalen Bors. Die Aufweitung um $0.08 \text{ \AA}$ bei der a-Achse liegt deutlich über einem maximalen Fehler von $0.02 \text{ \AA}$ bei der Achslängenbestimmung aus Debye-Scherrer-Aufnahmen. Die Aufweitung des Gitters schließt aus, daß ein kohlenstoffarmes I-tetragonales Borcarbid neben röntgenamorphem Titan-diborid vorliegt. Ein Schliff der neuen Phase wurde im polarisierten Licht eines Metallmikroskops untersucht und gab keine Hinweise auf das Vorliegen einer weiteren Phase neben I-tetragonalem Titanborid.

Eine Wiederholung des Versuchs 3 bewies die reproduzierbare Darstellung der neuen Phase, allerdings entstand neben I-tetragonalem Titanborid zu etwa 5-10% TiB_2 . Eine erneute Wiederholung des Versuchs unter gleichen Bedingungen erbrachte erneut 0-5% TiB_2 . An diesen drei Versuchen unter praktisch gleichen Bedingungen zeigt sich, daß ein experimentelles Detail, wie etwa die Oberflächenbeschaffenheit des BN-Überzuges unter Umständen Ursache für die nicht zu erreichende exakte Reproduzierbarkeit dieser und anderer Versuche ist.

Die weiteren Versuche dieser Versuchsreihe dienten dazu den Bereich abzustecken, innerhalb dessen die neue Phase dargestellt werden kann. Zum andern sollte versucht werden die Kristallinität der neuen Phase zu verbessern und wenn möglich zu Einkristallen zu gelangen.

Bei 1100°C Substrattemperatur und 1.4 - 1.6 l H_2 /Stunde wurde das Molverhältnis von BBr_3 zu TiJ_4 von 470:1 im Versuch 3 über 413:1 im Versuch 7 auf 310:1 im Versuch 5 gesenkt. Zweck dieser Versuche war es den Einfluß des Molverhältnisses der Reaktanden im Synthesgas auf den prozentualen Anteil der abgeschiedenen Phasen zu untersuchen. Gleichzeitig war bei diesen Versuchen die Dichte der I-tetragonalen Phase und ihr Titangehalt von Interesse. Eine Senkung der Molverhältnisse $\text{BBr}_3:\text{TiJ}_4$ führte zu einem starken Anstieg der TiB_2 -Bildung auf Kosten der Bildung des I-tetragonalen Titanborids.

Bei einer Senkung des Molverhältnisses von $\text{BBr}_3:\text{TiJ}_4 = 470:1$ (Versuch 3) auf 413:1 im Versuch 7 steigt der Anteil von TiB_2 von 0-10% auf ca. 40%. Gleichzeitig nimmt der

Anteil der I-tetragonalen Phase an der Gesamtabcheidung von 90-100% auf ca. 60% ab. Ti-Gehalt 13.0 Gew% (=3.29 Atom%).

Ein weiteres Senken des Molverhältnisses auf BBr_3 : TiJ_4 = 310:1, wie es in Versuch 5 durchgeführt wurde, hat ca. 90% TiB_2 neben ca. 10% I-tetragonalem Titanborid zur Folge. Der Ti-Gehalt betrug 14.4 Gew% (= 3.66 Atom%).

Wie bereits erwähnt, entsteht bei einem Molverhältnis BBr_3 : TiJ_4 = 50:1 - Versuch 2 - ausschließlich TiB_2 .

Eine Erhöhung des Molverhältnisses auf BBr_3 : TiJ_4 = 550:1 - Versuch 8 - brachte ein teilweises Umschlagen in die β -rhomboedrische Borstruktur. Neben 10-20% β -Bor liegen 80-90% I-tetragonales Borid vor.

Versuch 9, mit einer weiteren Erhöhung des Molverhältnisses BBr_3 : TiJ_4 = 650:1, führte zu einem fast völligen Verschwinden der I-tetragonalen Struktur zu Gunsten der Struktur des β -rhomboedrischen Bors. β -Bor liegt in mäßiger Kristallinität neben I-tetragonalem Titanborid vor. Der Reflex (110) der tetragonalen Phase kontrastiert nurmehr minimal mit dem Untergrund.

Eine Erhöhung der Substrattemperatur auf 1200°C in Versuch 6, bei einem Molverhältnis von BBr_3 : TiJ_4 = 413:1, also einem Titanangebot bei dem im Versuch 7 überwiegend I-tetragonales Titanborid abgeschieden wurde, ergab die Abscheidung von TiB_2 als einziger kristalliner Phase. Das Vorliegen einer borreichen röntgenamorphen Phase - etwa amorphem B_{50}Ti_x bzw titanhaltiges Bor in Vorstufen des β -Bors (55) - ist denkbar. Die Frage, ob es ein titanhaltiges β -Bor gibt wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

In Versuch 6 a wurde erneut das für die Abscheidung

des I-tetragonalen Titanborids günstige Molverhältnis BBr_3 : $\text{TiJ}_4 = 413:1$ eingestellt, aber die Substrattemperatur auf 1050°C gesenkt. Die Senkung der Substrattemperatur hat das Verschwinden der I-tetragonalen Phase zu Gunsten einer ausschließlichen TiB_2 -Bildung zur Folge. Dieses Ergebnis wurde erwartet, da schon bei anderen Versuchen bei 1100°C zuweilen ein Aufwachsen von TiB_2 -Bäumchen auf der I-tetragonalen Phase beobachtet werden konnte, wenn die Oberflächentemperatur der Abscheidung geringfügig sank. Dies ist mit zunehmender Abscheidungsdicke der Fall, wenn der Hochfrequenz-Generator, der das Substratscheibchen heizt, nicht sorgfältig genug nachgeregelt wird.

Ein Blindversuch (Versuch 4) bei dem der TiJ_4 -Vorratsbehälter ungefüllt blieb, führte zur ausschließlichen Bildung von β -Bor. Die angefertigten Debye-Scherrer-Aufnahmen waren sehr kontrastarm - ein Hinweis auf die mäßige Kristallinität der Abscheidung. Abbildungen 19 - 21 zeigen Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahmen des abgeschiedenen β -Bor bei steigender Vergrößerung.

Tabelle 1 faßt die präparativen und analytischen Daten der in den Versuchen 2,3,5,7 und 8 dargestellten Phasen zusammen. Der Verlauf der Dichte der abgeschiedenen I-tetragonalen Phase und damit der Titangehalt ist eine Funktion des Molverhältnisses bei konstanter Temperatur. Abbildung 22 zeigt den Zusammenhang zwischen Titangehalt bzw Dichte auf der einen Seite und dem Molverhältnis der Reaktanden BBr_3 und TiJ_4 auf der anderen Seite.

Tabelle 1 Präparative und analytische Daten der in den Versuchen 2,3,5,7 und 8 dargestellten I-tetragonalen For-Titan-Phase.

Ver- suchs- nummer	Ver- suchs- tempe- ratur (°C)	Mol- ver- hält- nis +	Makroskopisches Ausse- hen der Abscheidung	Gebildete Struktur	Dichte (gcm ⁻³)	Titan- gehalt (Gew%)	Ana- lyti- sche Zusammensetzung	Kristall- chemische Zusammensetzung
2	1100	50:1	graue Blättchen, Graue Bäumchen, Grobkristal- lin	TiB ₂ (hex. Schichten) I-tetrag. Borid	-	-	-	-
3	1100	470:1	schwarz, metallisch glänzend, mikro- bis grobkristallin	I-tetrag. Borid	2.575- 2.585	11.9	22.7Ti	(Ti ₂) ₄ Ti ₂ 1.53
5	1100	310:1	a) graue Bäumchen, Grob- kristallin b) schwarz, stark reflek- tierend, mikro- bis grobkristallin	TiB ₂ (hex. Schichten) I-tetrag. Borid	- 2.65- 2.66	- 14.4	- B ₂₆ .3Ti	- (Ti ₂) ₄ B ₂ Ti ₁ .91
7	1100	43:1	a) graue Bäumchen, grobkristallin b) schwarz, stark glän- zend, mikro- bis grob- kristallin	Ti ₂ (hex. Schichten) I-tetrag. Borid	- 2.61- 2.62	- 13.0	- B ₂₉ .4Ti	- (Ti ₂) ₄ Ti ₂ 1.70
8	1100	550:1	a) grau, warzenförmig, mikrokristallin b) schwarz, stark glän- zend, grob- bis mi- krokristallin	B-Bor I-tetrag. Borid	2.35- 2.36 2.52- 2.53	D 10.0	29.7Ti	(Ti ₂) ₄ Ti ₂ 1.26

⁺ Das angegebene Molverhältnis ist das von BBr₃ zu TiI₄

A Titangehalt analytisch bestimmt

D Titangehalt aus der Dichte berechnet



Abb. 19 Raster-Elektronen-
mikroskop-Aufnahme
von β -Bor (Versuch 4)
Vergrößerung ca. 44x
Bildfeld 1.6x1.6 mm

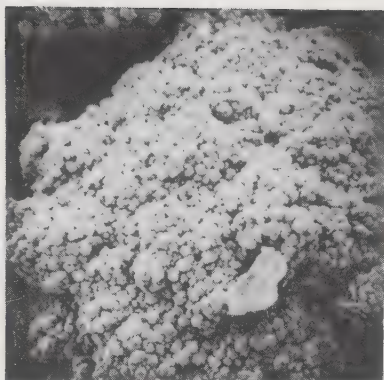


Abb. 20 Ausschnitt von Abb.
19, Vergrößerung
ca. 176x.
Bildfeld 0.4x0.4mm



Abb. 21 Ausschnitt von Abb.
19, Vergrößerung
ca. 875x. Bildfeld
0.08x0.08 mm.

Abbildung 23 zeigt den prozentualen Anteil der drei gebildeten Phasen TiB_2 , $B_{50}Ti_x$ und β -Bor als Funktion des eingestellten Molverhältnisses $BBr_3:TiJ_4$ bei der konstanten Pyrolysetemperatur von 1100°C.

Bedingt durch die nicht zu unterdrückenden Konkurrenzreaktionen, die bei kleinem Bor-Angebot zur Bildung von TiB_2 und bei hohem Bor-Angebot zur Bildung von β -Bor

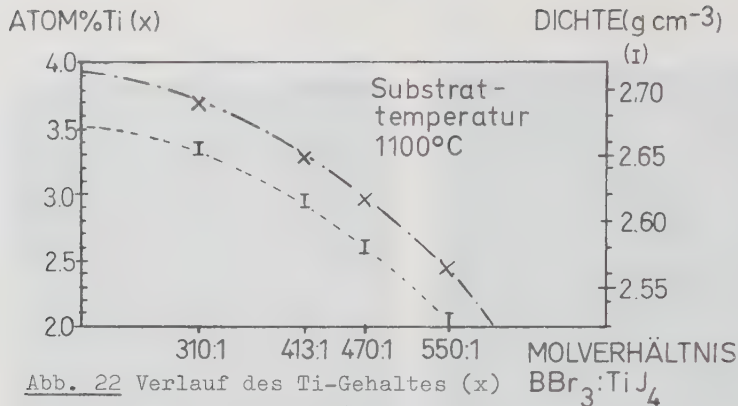


Abb. 22 Verlauf des Ti-Gehaltes (x) und der Dichte (I) der Phase $B_{50}Ti_x$ als Funktion des Molverhältnisses. 3.92 Atom% entspricht $B_{50}Ti_2$.

% der Gesamt-Abscheidung

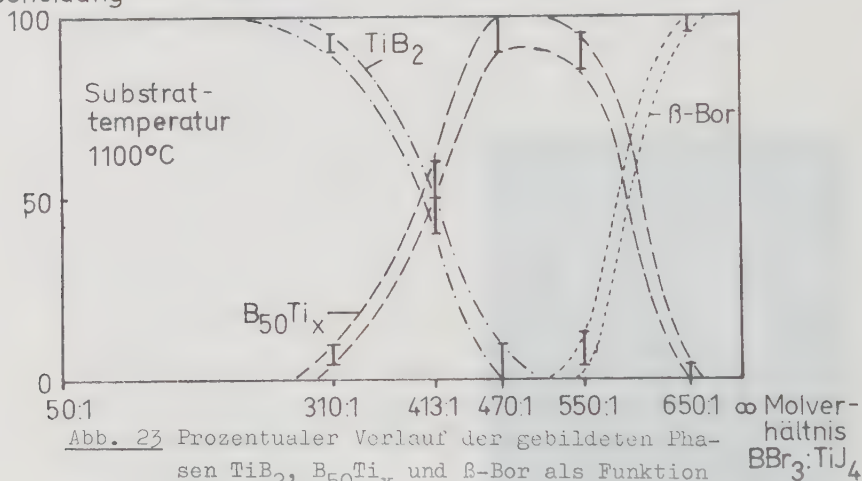


Abb. 23 Prozentualer Verlauf der gebildeten Phasen TiB_2 , $B_{50}Ti_x$ und β -Bor als Funktion des eingestellten Molverhältnisses. Bei 1100°C.

führen, erscheint es fraglich, ob mikro- bis grobkristalline Abscheidungen der I-tetragonalen Phase mit einer Lückenbesetzung der Punktlage 2(a) mit Titan von über 95% isolierbar sind. Das gleiche gilt auch bei der unteren Phasengrenze. Zwar konnte durch Dichtebestimmung nachgewiesen werden, daß die I-tetragonale Phase mit einem Titangehalt von ca. 2.46 Atom% (=10.0 Gew%) Titan existenzfähig

ist. Der röntgenographische Nachweis, daß es sich um das I-tetragonale, titanhaltige Borgitter handelt, ist nur noch schwierig zu erbringen. Der charakteristische Reflex der Phase, (110), ist vor dem Untergrund kaum noch nachweisbar, so daß man auf die Analyse und Dichtebestimmung als Nachweis des Titaneinbaus zurückgreifen muß. Beides ist außerordentlich schwierig durchzuführen, da die zu untersuchenden Proben kaum β -Bor-frei erhaltbar sind. Als Folge davon werden die Analysenwerte und die Dichtebestimmungen leicht verfälscht sein.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. I-tetragonales Titanborid entsteht bei 1100°C Substrattemperatur nicht, wenn das Molverhältnis der Komponenten $\text{BBr}_3:\text{TiJ}_4$ im Gasraum ähnlich dem Atomverhältnis in der I-tetragonalen Phase ist. Es entsteht dann TiB_2 .
2. I-tetragonales Titanborid entsteht bei 1100°C Substrattemperatur und einem Molverhältnis $\text{BBr}_3:\text{TiJ}_4$ von ca. 400:1 (optimales Molverhältnis) im Gasraum.
3. Dieses optimale Molverhältnis führt bei einer Substrattemperatur von 1050°C zur Bildung von TiB_2 .
4. Dieses optimale Molverhältnis führt bei einer Substrattemperatur von 1200°C zur Bildung von TiB_2 und einer röntgenamorphen borreichen Phase.

Diese Ergebnisse haben folgende Ursachen:

zu 1.: Entscheidendes Kriterium für die Bildung der I-tetragonalen Bor-Titan-Phase ist das Verhältnis von Bor- zu Titan-Spezies auf der Substratoberfläche und nicht das eingestellte Molverhältnis im Gasraum. Bei 1100°C stehen weniger Bor-Spezies zur

- Verfügung, als zur Bildung des I-tetragonalen Gitters nötig wären. Folglich entsteht das im gesamten Temperaturbereich thermodynamisch stabile TiB_2 .
- zu 2. : Eine starke Verringerung des Angebotes an Ti-Spezies im Gasraum und damit auch auf der Substratoberfläche, verursacht die Bildung des I-tetragonalen Borgitters, in das Titanatome eingebaut werden.
- zu 3. : Eine Substrattemperatursenkung auf 1050°C reduziert die Anzahl der einbaubaren B-Spezies so stark, daß trotz des optimalen Molverhältnisses der beiden Komponenten im Gasraum, die geringe Zahl der B-Spezies zur Bildung von TiB_2 führt.
- zu 4. : Eine Substrattemperaturerhöhung auf 1200°C erhöht die Zahl der verfügbaren B-Spezies. Der kinetisch günstigste Bereich für die Bildung des I-tetragonalen Gitters ist jedoch verlassen. Zwei Phasen bilden sich nebeneinander: TiB_2 und eine borreiche, röntgenamorphe Phase. Die beobachtete Mischdichte beider Phasen von 2.81 gcm^{-3} (reines Bromoform) beweist das Vorliegen der amorphen Phase neben TiB_2 (Dichte = 4.50 gcm^{-3}).

Eine weitere Erhöhung der Substrattemperatur wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht, doch ist mit einer zunehmenden Kristallinität der borreichen Phase zu rechnen. Bei der röntgenamorphen, borreichen Phase kann es sich um Vorstufen von titanhaltigem β -Bor handeln.

Während der gesamten Versuchsreihe wurde die Wasserstoffabflußgeschwindigkeit annähernd gleich gehalten. Der Bereich hatte die Grenzen $1.3 \text{ l H}_2/\text{Stunde}$ und 1.6 l

H₂/Stunde. Eine Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit führte zu einer Verschlechterung der Kristallinität der tetragonalen B-Ti-Phase. Die nahezu stationären Verhältnisse innerhalb des Reaktionsgefäßes begünstigen neben den bereits erwähnten Faktoren die Bildung des I-tetragonalen Titanborids.

Das untersuchte System BBr₃/TiJ₄/H₂ erbrachte zwar den Nachweis einer neuen, intermediären, binären Phase zwischen TiB₂ und reinem Bor, jedoch war die Enge des Bereichs der Versuchsparameter (Dampfdruckvorgabe, Substrattemperatur und H₂-Strömungsgeschwindigkeit) der Grund dafür, daß es zweifelhaft schien, ohne Änderung des zu pyrolysierenden Systems, das Ziel der Einkristalle der neuen Phase zu erreichen. Vor allem die geringe thermische Stabilität von TiJ₄ relativ zu BBr₃ erwies sich als Hauptmotiv ein neues BX₃/TiX₄/H₂-System (X = Halogen) zu untersuchen. Im System BCl₃/TiCl₄/H₂ war eine ähnliche thermische Stabilität beider Chloride zu erwarten und somit ein wesentlich größerer experimenteller Spielraum. Eine Folge des Übergangs zu diesem neuen Phasensystem, in dem auch der "Schönheitsfehler" der gemischten Halogenide beseitigt war, war eine Modifizierung der Versuchsanordnung, da jetzt zwei statt nur einer flüssigen Phase zu verdampfen waren.

4.1.2.2. Abscheidungen durch Pyrolyse von BCl₃/H₂- und TiCl₄/H₂-Gemischen (Versuche 10 - 12)

In einigen Vorversuchen wurde die Resistenz der BN-Überzüge gegen TiCl₄/H₂-Gemische bei einer Substrattemperatur von 1150°C untersucht. Dies war notwendig, da keine Berichte vorlagen. Erwartet wurde eine Resistenz von BN

gegen TiCl_4/H_2 -Gemische. Statt dessen wurde bei 1150°C Substrattemperatur, 3.3 Mol% TiCl_4 im Synthesegas und einer Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit von 10 l/Stunde eine Umwandlung von BN in goldgelbes TiN beobachtet (Versuch 10). Kurz nach Pyrolysebeginn stieg plötzlich die Substrattemperatur auf 1310°C . Die Widerstandsverhältnisse des Substratscheibchens hatten sich durch Bildung erster TiN-Schichten so verändert, daß eine höhere Wirkleistung durch das Heizgut aufgenommen werden konnte. Eine röntgenographische Untersuchung der Abscheidung ergab eine um 3% aufgeweitete Elementarzelle. Die a-Achse der kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle hatte sich von $4.24 \text{ \AA}$ (101) auf $4.28 \text{ \AA}$ vergrößert. Die Gitteraufweitung rührt möglicherweise von partiellem Boreinbau her. Dieser Versuch wurde zweimal wiederholt und war streng reproduzierbar. Damit war selbstverständlich nicht mehr die Gewähr gegeben, daß kein Kohlenstoff aus dem Graphit in die Abscheidungen diffundieren konnte.

In einem weiteren Vorversuch (Versuch 11) konnte gezeigt werden, daß TiC durch Pyrolyse eines TiCl_4/H_2 -Gemisches mit 1.7 Mol% TiCl_4 bei 1150 - 1170°C dargestellt werden kann, wenn reiner Graphit (ohne BN) als Substrat Verwendung findet. Es entstand in einer 90-minütigen Pyrolyse eine silbergraue, mattglänzende, festhaftende Schicht TiC, die sich nur mit Mühe und ohne völlige Ablösung des Graphits, entfernen ließ.

Das Problem der Zerstörung des BN-Überzuges und der damit verbundenen Kontamination und Induzierung der Abscheidung durch Kohlenstoff wurde dadurch gelöst, daß bei

allen Kopyrolysen die ersten 5-10 Minuten das TiCl_4 -Verdampfergefäß geschlossen gehalten wurde. Mikroskopische Untersuchungen am BN-Überzug nach Kopyrolysen zeigten keinerlei Hinweis auf eine Verletzung des BN-Überzugs, wenn die ersten 5 Minuten nur BCl_3/H_2 pyrolysiert worden war. Um völlig sicher zu gehen, wurden Kohlenstoffkontrollanalysen durchgeführt, die innerhalb der Fehlergrenzen der C-Bestimmung ($\pm 0.2\%$) die Abwesenheit von Kohlenstoff anzeigten.

Die ausschließliche Pyrolyse von BCl_3/H_2 bei 1150°C , 6.5 Mol% BCl_3 im Synthesegas und 1.5 l H_2 /Stunde führte zur Bildung von β -Bor (Versuch 12).

In den folgenden Versuchen wurden Kopyrolysen von BCl_3 und TiCl_4 im Wasserstoffstrom durchgeführt. Die überwiegende Substrattemperatur war 1150°C , nur wenige Versuche fanden bei höherer und niedrigerer Temperatur statt.

1.2.3. Abscheidungen durch Kopyrolyse von $\text{BCl}_3/\text{TiCl}_4/\text{H}_2$ -Gemischen (Versuche 13 - 20)

Das Schwergewicht dieser Versuchsreihe lag auf der Darstellung von Einkristallen möglichst guter Qualität der neuen I-tetragonalen Bor-Titan-Phase.

Eine erste Kopyrolyse (Versuch 13) mit einem Molverhältnis $\text{BCl}_3:\text{TiCl}_4 = 11:1$ und einer Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit von 3 l/ Stunde führte zur Abscheidung der I-tetragonalen Bor-Titan-Phase. Zu ca. 70% entstand allerdings bei dieser Pyrolyse TiB_2 . Die I-tetragonale Phase - ca. 30% - lag mikrokristallin vor, TiB_2 grobkristallin. Die experimentelle Dichte der I-tetragonalen Phase betrug $2.65\text{-}2.66 \text{ gcm}^{-3}$. Hieraus ließ sich ein Titan-

gehalt der I-tetragonalen Phase von 14.4 Gew% (=3.66 Atom%) berechnen. Für eine analytische Bestimmung des Ti-Gehaltes war nicht genug TiB_2 -freies Material isolierbar. Aus dem berechneten Ti-Gehalt folgt eine kristallchemische Zusammensetzung der tetragonalen Phase von $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_{1.91}$.

Um die Bildung der unerwünschten Phase TiB_2 zu unterdrücken, wurde im folgenden Versuch 14 das Molverhältnis $\text{BCl}_3:\text{TiCl}_4$ auf 29:1 erhöht. Um die Kristallinität der tetragonalen Phase zu verbessern wurde das Angebot beider Komponenten, d.h. die Tensionen, reduziert. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit konnte so verlangsamt werden. Durch die Erhöhung des Molverhältnisses ließ sich der Anteil von TiB_2 an der Gesamtabcheidung auf unter 5% senken. Die I-tetragonale Phase lag grobkristallin vor. Wenige Einkristalle waren entstanden. Grobkristalline Bruchstücke hatten eine experimentelle Dichte von 2.65-2.66 gcm^{-3} . Der analytische Ti-Gehalt betrug 14.4 Gew% (=3.66 Atom%), der analytische Borgehalt 85.3 Gew% (=96.3 Atom%). Als analytische Formel folgt hieraus $\text{B}_{26.3}\text{Ti}$ bzw die kristallchemische Formel $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_{1.91}$. Die wenigen Einkristalle hinreichender Größe für eine Dichtebestimmung wurden untersucht. Dabei ergaben sich Dichtewerte zwischen 2.65 und 2.67 gcm^{-3} . Aus späteren Strukturuntersuchungen ergab sich, daß es sich bei allen Einkristallen um Zwillinge handelte, die einen Zwillingswinkel von $36^\circ 52'$ zwischen a_1 und a_2 , den a-Achsen der Komponenten, besaßen. Der Dichtewert 2.67 gcm^{-3} entspricht einer ca. 99%igen Besetzung der Lücken 2(a) mit Titanatomen.

In den folgenden Versuchen 15 - 17 ging es im wesentlichen um die Darstellung von Einkristallen hinreichender Größe und Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse.

Bei Versuch 15 wurde durch Herabsetzung der Tension des TiCl_4 das Molverhältnis der Reaktanden $\text{BCl}_3:\text{TiCl}_4$ auf 90:1 erhöht. Es entstand nahezu ausschließlich I-tetragonales Titanborid. Fast keine TiB_2 -Bäumchen waren mehr zu beobachten. Die experimentelle Dichte der grobkristallinen, mit guten Einkristallen durchsetzten Abscheidung war 2.62-2.63 gcm^{-3} . Analytisch ließ sich ein Titangehalt von 13.5 Gew% (=3.38 Atom%) bestimmen. Der analytische Borgehalt betrug 86.3 Gew% (=96.7 Atom%). Die kristallchemische Formulierung lautet $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_{1.75}$. Die entstandenen Einkristalle waren, soweit sie untersucht wurden, Zwillinge, deren beide Komponenten gleichgewichtig waren und unter dem Zwillingswinkel $36^\circ 52'$ zwischen a_1 und a_2 zusammengewachsen waren. Diese besondere Art der Zwillingsbildung wurde allerdings erst im Endstadium der Kristallstrukturbestimmung der neuen Phase erkannt.

Der Versuch 16 mit einem Molverhältnis $\text{BCl}_3:\text{TiCl}_4 = 45:1$ führte zur ausschließlichen Bildung von I-tetragonalem Titanborid. Die Phase lag grobkristallin mit vielen guten Einkristallen vor. Allerdings handelte es sich auch hier, wie in Versuch 15, um Zwillinge mit dem Zwillingswinkel $36^\circ 52'$. Die experimentelle Dichte der Einkristalle lag zwischen 2.635 und 2.65 gcm^{-3} . Der analytische Titangehalt betrug 13.8 Gew% (=3.50 Atom%); der analytische Borgehalt 86.0 Gew% (=96.5 Atom%). Daraus ergibt sich eine kristallchemische Durchschnittsformulierung $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_{1.81}$.

In Versuch 17 wurde eine Wiederholung des bislang besten Versuchsergebnis (Versuch 16) angestrebt. Allerdings wurden die Tensionen beider Reaktanden in etwa verdoppelt und die Pyrolysedauer auf 7 Stunden heraufgesetzt. Die TiB_2 -Bildung ließ sich unter diesen Bedingungen nicht völlig unterdrücken, im wesentlichen dadurch bedingt, daß die Nachregulierung der Oberflächentemperatur nicht exakt genug erfolgen kann. Ca. 5 - 10% der Gesamtabcheidung waren deshalb TiB_2 . Der Rest war I-tetragonales Titanborid. Der durchschnittliche Titangehalt betrug 14.0 Gew% (= 3.53 Atom%); der durchschnittliche Borgehalt 85.7 Gew% (= 96.5 Atom%). Kristallchemisch läßt sich die Phase als $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_{1.83}$ formulieren. 4 untersuchte Einkristalle erwiesen sich nach Herstellung der O.Schicht des reziproken Gitters durch Weissenberg-Aufnahmen als Zwillingskristalle mit Zwillingswinkel $36^\circ 52'$. Ein 5. Einkristall schließlich war unter 28° verzwillingt. Dieser Zwillling hatte im Gegensatz zu allen anderen Zwillingen ungleiche Komponenten. Von der schwereren Komponente stammt der endgültige Datensatz für die Röntgenstrukturanalyse. Die experimentelle Dichte dieses Zwillings wurde zu 2.645 g cm^{-3} bestimmt.

Abbildungen 24 - 25 zeigen mikro- und etwas grobkristallines I-tetragonales Titanborid, wie es in Versuch 13 neben TiB_2 entstanden ist. Abbildung 26 zeigt einen typischen Zwillingskristallhaufen, wie er in Versuch 16 entstanden ist. Abbildung 27 zeigt einen Kristallhaufen, der bei Versuch 17 entstanden ist. Bei den Abbildungen 24 - 27 handelt es sich um Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerung.



Abb. 24 Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahme von mikro- und grobkristallinem $B_{50}Ti_x$ (Versuch 13). Bildfeld 0.42×0.42 mm. Vergrößerung ca. 168x.

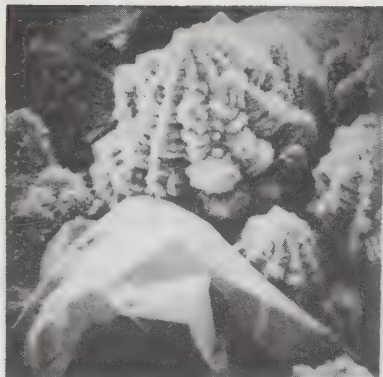


Abb. 25 Ausschnitt von Abb. 24 Bildfeld 0.17×0.17 mm. Vergrößerung ca. 420x.

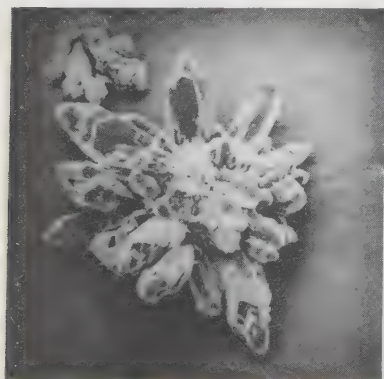


Abb. 26 Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahme von grobkristallinem $B_{50}Ti_x$ (Versuch 16). Bildfeld 1.5×1.5 mm. Vergrößerung ca. 45x.

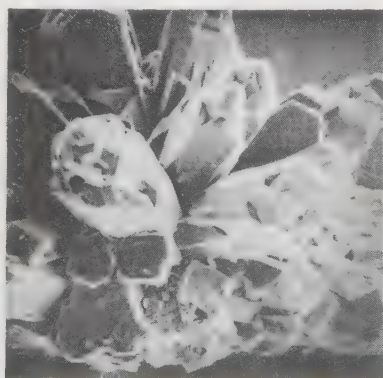


Abb. 27 Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahme eines Kristallhaufens von $B_{50}Ti_x$ (Versuch 17). Bildfeld 1.5×1.5 mm. Vergrößerung ca. 45x

In den Versuchen 18 - 20 wurden Substrattemperaturänderungen durchgeführt mit dem Ziel, den Einfluß auf die Abscheidung der I-tetragonalen Phase zu untersuchen. Als Molverhältnis wurde $\text{BCl}_3:\text{TiCl}_4 = 48:1$ gewählt.

Versuch 18 wurde bei 1250°C Substrattemperatur durchgeführt. Die Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit betrug in der ganzen Versuchsserie 3 l/Stunde. Die Abscheidung bestand zu ca. 40% aus warzenartigen Knollen von TiB_2 und zu ca. 60% I-tetragonalem Titanborid mit einer experimentellen Dichte von $2.56 - 2.57 \text{ gcm}^{-3}$. Es gelang nicht, für eine Analyse genug TiB_2 -freies Material zu isolieren. Aus der Dichte konnte ein durchschnittlicher Titangehalt von 11.4 Gew% (= 2.86 Atom%) berechnet werden. Die kristallchemische Formulierung lautet danach $(\text{R}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_{1.46}$.

In Versuch 19 wurde die Substrattemperatur auf 1350°C eingestellt. Als einzige kristalline Phase ist TiB_2 nachweisbar. Daneben liegt eine röntgenamorphe borreiche Phase vor, die jedoch nicht identifizierbar war. Denkbar wäre die Umwandlung des I-tetragonalen Gitters in das β -rhomboedrische Borgitter. Eine weitere Temperatursteigerung war wegen des verwendeten Hochfrequenzgenerators nicht möglich.

Eine Senkung der Substrattemperatur, wie sie in Versuch 20 durchgeführt wurde, erbrachte ebenfalls die Begünstigung der Phase TiB_2 . Die Substrattemperatur war bei diesem Versuch 1050°C . Das Versuchsergebnis war nicht überraschend, da schon bei anderen Versuchen bei einem geringen Absinken der Oberflächentemperatur das Aufwachsen von TiB_2 -Bäumchen beobachtbar war.

In Tabelle 2 sind die präparativen und analytischen Daten der Versuche 13 - 18 übersichtlich zusammengefaßt.

An dieser Stelle scheint es angebracht einige Bemerkungen zur Genauigkeit der in Tabelle 2 angegebenen Analysedaten und der gemessenen Dichtewerte zu machen.

Die Genauigkeit der kolorimetrischen Boranalyse (114) beträgt ± 0.5 Gew%; die der kolorimetrischen Titananalyse (112) ± 0.3 Gew%. Dabei handelt es sich nicht um die Genauigkeit des Analyseverfahrens an sich, sondern um die Genauigkeit, die im wesentlichen durch den alkalischen Aufschluß bestimmt wird. Bei diesem Aufschluß treten (geringe) Verluste auf. Im ungünstigsten Fall, daß beispielsweise die Titananalyse um 0.3 Gew% zu gering ausgefallen ist und die Boranalyse um 0.5 Gew% zu hoch, ergibt sich bei Versuch 14 folgender Fehler: die analytische Zusammensetzung kann zwischen $B_{27.0}Ti$ und $B_{25.6}Ti$ schwanken. Die entsprechenden kristallchemischen Formulierungen lauten $(B_{12})_4B_2Ti_{1.86}$ und $(B_{12})_4B_2Ti_{1.96}$. Die berechneten Dichten dieser beiden Grenzzusammensetzungen müssen nun berücksichtigt werden. Für die titanärmere Zusammensetzung ergibt sich 2.645 gcm^{-3} , für die titanreichere 2.665 gcm^{-3} . Der beobachtete Wert für das grobkristalline Material beträgt $2.65 - 2.66 \text{ gcm}^{-3}$. Die Streuung dieses Wertes ist nur zu einem Teil auf Messfehler der Dichtebestimmung ($\pm 0.005 \text{ gcm}^{-3}$) zurückzuführen, zum anderen durch tatsächliche Dichteunterschiede der Kriställchen ein und derselben Abscheidung bedingt.

D. h. die Analyse bestimmt die Durchschnittszusammensetzung eines Bereichs der Abscheidung. Schlüsse vom

Tabelle 2 Präparative und analytische Daten der in den Versuchen
13 - 18 dargestellten I-tetragonalen Phase

Ver- suchs- nummer	Ver- suchs- tempe- ratur (°C)	Mol- ver- hält- nis +	Makroskopisches Ausse- hen der Abscheidung	Gebildete Struktur	Dichte (gcm ⁻³)	Titan- gehalt (Gew%)	Anal- ytische Zusammensetzung	kristall- chemische Zusammensetzung
13	1150	11:1	a) graue Bäumchen, grob- kristallin b) schwarz, stark glän- zend, mikrokristallin	TiB ₂ (hex. Schichten) I-tetrag. Borid	- 2.65- 2.66	- 14.4	- 26.3 Ti	- (B ₁ 2) ¹ / ₄ 2 ³ Ti ¹ 1.91
14	1150	29:1	a) wenige graue Bäum- chen, grobkristallin b) schwarz, stark glän- zend, grobkristallin, Zwillinge 36:52 ¹	TiB ₂ (hex. Schichten) I-tetrag. Borid Zwillinge	- 2.65- 2.66 2.65- 2.67	- 14.4	- 26.3 Ti	- (B ₁ 2) ¹ / ₄ 2 ³ Ti ¹ 1.91
15	1150	90:1	a) wenige graue Bäum- chen, grobkristallin b) schwarz, stark glän- zend, Zwillinge 36:52 ¹	TiB ₂ (hex. Schichten) I-tetrag. Borid	- 2.62- 2.63	- 13.5	- 28.6 Ti	- (B ₁ 2) ¹ / ₄ 2 ³ Ti ¹ 1.75
16	1150	45:1	b) schwarz, stark glän- zend, grobkristallin, Zwillinge 36:52 ¹	I-tetrag. Borid	2.635- 2.650	A 13.8	3 ² 27.6 Ti	(B ₁ 2) ¹ / ₄ 2 ³ Ti ¹ 1.81
17	1150	51.5:1	a) wenige graue Bäum- chen, grobkristallin b) schwarz, stark glän- zend, grobkristallin, Zwillinge 36:52 ¹ und 28	TiB ₂ (hex. Schichten) I-tetrag. Borid	- 2.63- 2.65	- A 14.0	- 27.3 Ti	- (B ₁ 2) ¹ / ₄ 2 ³ Ti ¹ 1.83
18	1250	48:1	a) graue, warzenartige Knollen, mikrokrist. b) schwarz, stark glän- zend, mikrokristallin	TiB ₂ (hex. Schichten) I-tetrag. Borid	- 2.56- 2.57	- D 11.4	- 34.0 Ti	- (B ₁ 2) ¹ / ₄ 2 ³ Ti ¹ 1.46

+ Das angegebene Molverhältnis ist das von BC₁-3:TiCl₄

A Titangehalt analytisch bestimmt
D Titangehalt aus der Dichte berechnet

Analysenergebnis auf die analytische Zusammensetzung eines Kristalls - auch wenn er aus dem Bereich des für die Analyse verwendeten Materials stammt - sind zumindest unsicher. Sicherer ist in diesem Falle ein Rückschluß von der experimentell beobachteten Dichte eines Kristalls auf die chemische Zusammensetzung.

Das Ziel der Kopyrolysen des Systems $\text{BCl}_3/\text{TiCl}_4/\text{H}_2$ war die reproduzierbare Darstellung von Einkristallen der neuen Phase B_{50}Ti_x . Der optimale Substrattemperaturbereich für die Bildung der I-tetragonalen Titan-Bor-Phase läßt sich mit $1150 \pm 20^\circ\text{C}$ abschätzen. Er liegt um ca. 50°C höher als beim System $\text{BBr}_3/\text{TiJ}_4/\text{H}_2$. Dies ist nicht überraschend, da die Zerfallsgleichgewichte von BBr_3 und TiJ_4 schon bei niedrigerer Temperatur günstiger liegen, als die der Chloride. Des weiteren bildete sich im System $\text{BCl}_3/\text{TiCl}_4/\text{H}_2$ (im Unterschied zum System $\text{BBr}_3/\text{TiJ}_4/\text{H}_2$) die I-tetragonale Struktur bei einem Molverhältnis $\text{BCl}_3:\text{TiCl}_4$ in der Gasphase das ähnlich dem im abgeschieden Kristall war. Das wesentliche Kriterium für eine gute Kristallinität der tetragonalen Phase war neben der niedrigen Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit, die praktisch das System stationär machte, die sehr geringe Abscheidungsrate. Ein wesentlicher Nachteil der optimalen Bildungsbedingungen für die neue I-tetragonale Phase war, daß diese Phase nur in einem Temperaturbereich zugänglich ist, bei dem die Zahl der gebildeten Keime so groß ist, daß die Chance unverzwilligte Kristalle zu erhalten klein war.

4.1.2.4. Abscheidung durch Pyrolyse eines BJ_3/TiJ_4 -Gemisches im Vakuum. (Versuch 1)

In einem Orientierungsversuch (Versuch 1) wurden BJ_3 und TiJ_4 , bei Abwesenheit von Wasserstoff, in einem stationären System unter ihrem jeweiligen Dampfdruck bei 20°C , an einem Substratzylinder, der auf 1100°C geheizt war, pyrolysiert. Das Molverhältnis $\text{BJ}_3:\text{TiJ}_4$ betrug 200:1. Es entstand B-Bor in mikrokristalliner Form. Während der Abscheidung traten Glimmentladungen auf, die auch bei einer Modifizierung der Versuchsparameter nicht zu umgehen waren. Ohne drastische Drucksenkung und extreme Verlängerung der Pyrolysedauer waren glimmentladungsfreie Pyrolysen bei diesem System nicht zu verwirklichen. Eine Erhöhung der Dampfdrucke schied aus, da dann nicht mehr mit einem kontrollierten Kristallwachstum zu rechnen war. Schon M. Druminski (49) hatte bei BJ_3 -Pyrolysen Glimmentladungen beobachtet, die ihn veranlaßten zu BBr_3 und BCl_3 als Borkomponenten in Pyrolysen überzugehen. Eine Vermeidung der Glimmentladungen wäre allerdings bei Zumischung von Argon möglich gewesen.

4.1.3. Abscheidungen durch Pyrolyse von $\text{BCl}_3/\text{VCl}_4/\text{H}_2$ -Gemischen.

(Versuche 21 - 28)

Zweck dieser Versuchsreihe war der Nachweis des Einbaus von Vanadium als weiterem 3-d-Nebengruppenelement in das Gitter des I-tetragonalen Bors und die Darstellung von Einkristallen dieser (I-tetragonalen Phase mit Bor und Vanadium. Die herzustellenden Einkristalle sollten hinreichende Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse besitzen. Von Beginn an war ein ähnliches Pyrolyseverhalten der beiden Systeme $\text{BCl}_3/\text{TiCl}_4/\text{H}_2$ und $\text{BCl}_3/\text{VCl}_4/\text{H}_2$ erwartet worden.

Ein erster Vorversuch (Versuch 21) untersuchte die Pyrolyse von $\text{BCl}_3/\text{VCl}_4/\text{H}_2$ unter Bedingungen, die beim Einsatz von TiCl_4 statt VCl_4 zur reproduzierbaren Abscheidung von I-tetragonalem Titanborid führte. Bei einem Molverhältnis von $\text{BCl}_3:\text{VCl}_4 = 72:1$, 1150°C Substrattemperatur und einer Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit von 3.5 - 4.0 l/Stunde (d.h. bei gleicher Geschwindigkeit wie im System $\text{BCl}_3/\text{TiCl}_4$) wurde VB_2 als einzige kristalline Phase abgeschieden. Die Kristallinität war mäßig und die beobachtete Dichte der Abscheidung von 2.81 g cm^{-3} weit vom Literaturwert 5.06 g cm^{-3} (102) entfernt. Beide Fakten sprachen für das Vorliegen einer röntgenamorphen Phase neben VB_2 . Es war denkbar, daß es sich um äußerst mikrokristallines I-tetragonales Vanadiumborid handeln könnte.

Eine Erhöhung der Substrattemperatur auf 1255°C im Versuch 22 bei leichter Erhöhung des Molverhältnisses $\text{BCl}_3:\text{VCl}_4 = 96:1$ führte nicht zum Ziel einer kristallinen Abscheidung der amorphen Phase. Es zeigte sich erneut, nach dem unter 4.1.2.1. beschriebenen System $\text{BBr}_3/\text{TiJ}_4/\text{H}_2$, daß

eine der zu pyrolysierenden Komponenten des Systems, VCl_4 , im interessierenden Temperaturbereich eine wesentlich höhere Zerfallsrate besaß, als die andere. Eine Möglichkeit das Problem zu umgehen, wäre der Ersatz von BCl_3 durch BBr_3 (also das System $\text{BBr}_3/\text{VCl}_4/\text{H}_2$) gewesen. Ein anderer Weg zur Lösung des Problems war, BCl_3 in der Gasphase in hohem Überschuß einzusetzen. Dieser Weg wurde beschritten.

Im Versuch 23 wurde das Molverhältnis auf 280:1 = BCl_3 : VCl_4 durch Tensionssteigerung der BCl_3 -Komponente erhöht. Die Substrattemperatur wurde auf 1150°C eingestellt, die Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit auf 3 l/ Stunde. Es entstand zu 100% I-tetragonales Vanadiumborid. Die Phase lag grobkristallin mit kleinen Einkristallen vor. Abbildungen 28 - 30 zeigen Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahmen der Abscheidung. Die experimentelle Dichte der Bor-Vanadium-Phase war $2.66 - 2.68 \text{ gcm}^{-3}$. Analytisch wurde der Vanadiumgehalt zu 14.7 Gew% (= 3.57 Atom%) bestimmt. Der analytische Borgehalt betrug 85.0 Gew% (=96.5 Atom%). Daraus folgt eine kristallchemische Formulierung der Phase von $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{V}_{1.85}$.

In den folgenden beiden Versuchen wurde das Molverhältnis BCl_3 : VCl_4 bis auf 200:1 gesenkt, mit dem Ziel eines noch stärkeren Vanadiumeinbaus in das I-tetragonale Gitter.

Im Versuch 24 war das Molverhältnis BCl_3 : VCl_4 = 250:1 eingestellt. Dies wurde durch eine Absenkung der Tension der Borkomponente erreicht. Die Substrattemperatur war 1150°C ; die Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit 3 l/Stunde. Die homogene, grobkristalline Abscheidung enthielt vie-



Abb. 28 Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahme. Grobkristallines $B_{50}V_x$ (Versuch 23). Bildfeld 0.85×0.85 mm. Vergrößerung $82.5 \times$



Abb. 29 Ausschnitt von Abb. 28. Bildfeld 0.17×0.17 mm. Vergrößerung ca. $412 \times$.



Abb. 30 Ausschnitt von Abb. 28. Bildfeld 0.084×0.084 mm. Vergrößerung ca. $830 \times$

le Einkristalle, die sich allerdings nach Weissenberg-Aufnahmen als verzwillingt erwiesen. Allerdings trat im Gegensatz zur Phase $(B_{12})_4B_2Ti_x$ kein bevorzugter Zwillingswinkel auf. In seltenen Fällen konnte bei Drehkristallaufnahmen von Einkristallen dieser Phase eine Verdopplung der c-Achse auf $10.14 \text{ \AA}$ beobachtet werden. Diese Kristalle waren stets unverzwillingt. Die Struktur dieser Kristalle wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt. Die Dichte der bei Versuch 24 entstandenen Kristalle lag zwischen 2.675 und 2.680 gcm^{-3} . Analytisch ergab sich ein Vanadiumgehalt von $14.9 \text{ Gew\%}$ ($= 3.61 \text{ Atom\%}$). Die kristallchemische Durchschnittsformulierung lautet $(B_{12})_4B_2V_{1.87}$.

In Versuch 25 wurde das Molverhältnis $BCl_3:VCl_4$ auf $200:1$ gesenkt. Bei diesem Molverhältnis wird bereits ein Umschlagen in die VB_2 -Struktur beobachtet. 90% der Abscheidung entfällt auf die I-tetragonale Phase. Die experimentelle Dichte der untersuchten Einkristalle schwankte zwischen 2.675 und 2.685 gcm^{-3} . Der analytische Vanadiumgehalt wurde zu $15.0 \text{ Gew\%}$ ($= 3.62 \text{ Atom\%}$) bestimmt. Die kristallchemische Formel lautet $(B_{12})_4B_2V_{1.88}$. Das zu ca. 10% entstandene VB_2 lag in Form von Bäumchen vor. Abbildungen 31 - 32 zeigen Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahmen dieser VB_2 -Bäumchen. Die Substrattemperatur war in diesem Versuch 1150°C .

In Versuch 26 wurde das Molverhältnis $BCl_3:VCl_4$ auf $316:1$ gesteigert, um auch vanadiumärmere Kristalle der I-tetragonalen Phase zu erhalten. Überraschendes Ergebnis dieses Versuchs war eine Abscheidung, deren Vanadiumgehalt wesentlich stärker abgesunken war, als durch die relativ



Abb. 31 Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahme. Grobkristallines VB_2 (Versuch 25) Bildfeld 0.38×0.38 mm. Vergrößerung ca. 185x.



Abb. 32 Ausschnitt von Abb. 31. Bildfeld 0.15×0.15 mm. Vergrößerung ca. 462x.

geringfügige Änderung des Molverhältnisses zu erwarten gewesen wäre. Die experimentelle Dichte der I-tetragonalen Abscheidung, die grobkristallin, jedoch ohne Einkristalle vorlag, war $2.55 - 2.56 \text{ gcm}^{-3}$. Aufgrund des Versuchs 26 a konnten die abweichenden Versuchsergebnisse des Versuchs 26 erklärt werden. Die VCl_4 -Zufuhr war nach einer nicht bestimmten Pyrolysedauer vermindert oder unterbrochen. Der Vanadiumgehalt im Synthesegas nahm also ab. Das bedeutet, daß vanadiumärmeres I-tetragonales Borid auf vanadiumreicherem Borid abgeschieden wurde. Das konnte auch soweit gehen, daß die oberste Schicht der Abscheidung epitaktisch aufgewachsenes I-tetragonales Bor war. Die gemessene Dichte war also eine Mischdichte oder Durchschnittsdichte der Abscheidung. Da eine chemische Analyse auch nur einen durchschnittlichen Titangehalt der Abscheidung geliefert hätte, wurde bei diesem Versuch darauf verzichtet.

Eine Wiederholung des Versuchs 26 wurde durchgeführt (Versuch 26 a). Sie führte zu einer Abscheidung der I-tetragonalen Phase mit 12.6 Gew% (= 2.98 Atom%) Vanadium. Die experimentelle Dichte betrug $2.60 - 2.61 \text{ gcm}^{-3}$. Die I-tetragonale Phase lag, im Gegensatz zu Versuch 26, grobkristallin vor, wenige Einkristalle waren auch entstanden.

In Versuch 27 wurden die Bedingungen der Gasphase des Versuchs 23 belassen, doch die Substrattemperatur auf 1200°C heraufgesetzt. Bedingt durch ein größeres Angebot von Bor-Spezies auf der Substratoberfläche relativ zu den Vanadium-Spezies, wurde bei dieser Abscheidung ein geringerer Einbau von Vanadium in die I-tetragonalen Kristalle beobachtet. Der Vanadiumgehalt der Abscheidung betrug 14.1 Gew%

(=3.38 Atom%). Die beobachtete Dichte der Einkristalle, darunter auch Zwillinge, war 2.645 - 2.655 gcm⁻³. Die kristallchemische Formulierung der Phase lautet $(B_{12})_4B_2V_{1.75}$. Größe und Habitus der Einkristalle war relativ zu Versuch 23 verbessert.

In Versuch 28 wurde die Temperatur des Substrates noch weiter, auf 1232°C, erhöht. Das Molverhältnis $BCl_3:VCl_4$ war mit 290:1 mit dem des vorhergehenden Versuchs nahezu identisch. Der Vanadiumgehalt war mit 12.6 Gew% (= 2.98 Atom%) erneut abgesunken und erreichte den Wert der Abscheidung des Versuchs 26 a, der allerdings bei einem Molverhältnis $BCl_3:VCl_4 = 316:1$ und 1150°C Substrattemperatur durchgeführt wurde. Die experimentelle Dicht der Abscheidung des Versuchs 28 betrug 2.60 - 2.61 gcm⁻³. Die Abscheidung lag grobkristallin vor. Einige außerordentlich gut gewachsene Einkristalle waren bei diesem Versuch entstanden. Von einem dieser Kristalle stammt der endgültige Datensatz für die Röntgenstrukturbestimmung.

Auf weitere Versuche in diesem System konnte verzichtet werden, da die vorrangigen Ziele dieser Pyrolyseserie erreicht worden waren. Es gelang die reproduzierbare Darstellung I-tetragonalen Vanadiumborids $(B_{12})_4B_2V_x$ ($x=1.31 - 1.88$) und es war möglich in reproduzierbarer Weise Einkristalle dieser neuen Phase darzustellen. Damit konnte eine genaue Röntgenstrukturanalyse dieser Phase durchgeführt werden. Die angegebenen Phasengrenzen gelten als vorläufig und stellen nur den minimalen Phasenbereich von $(B_{12})_4B_2V_x$ dar.

In Tabelle 3 sind die präparativen und analytischen

Tabelle 3 Präparative und analytische Daten der in den Versuchen
21 - 28 dargestellten I-tetragonalen Bor-Vanadium-Phase.

Ver- suchs- nummer	Versuchs- tempe- ratur (°C)	Mol- ver- hält- nis +	Makroskopisches Ausse- hen der Abscheidung	Gebildete Struktur	Dichte (gcm ⁻³)	Vana- dium- gehalt (Gew%)	Analy- tische Zusammensetzung	kristall- chemische Zusammensetzung
21	1150	72:1	a) grau, Bäumchen und Warzen, mikro- bis grobkristallin b) amorphe Phase, bor- reich	VB ₂ (hex. Schichten) -	2.81 =Misch- dichte aus a) und b)	-	-	-
22	1255	96:1	a) grau, warzenförmig, mikrokristallin b) amorphe Phase, bor- reich	VB ₂ (hex. Schichten)	2.81 =Misch- dichte aus a) und b)	-	-	-
23	1150	280:1	schwarz, stark glän- zend, grobkristallin Einkristalle	I-tetrag. Borid	2.66- 2.68	A 14.7	B ₂₇ O ^V	(B ₁₂) ₄ B ₂ ^V 1.85
24	1150	250:1	schwarz, stark glän- zend, grobkristallin Einkristalle	I-tetrag. Borid	2.675- 2.680	A 14.9	B _{26.7} ^V	(B ₁₂) ₄ B ₂ ^V 1.87
25	1150	200:1	a) grau, Bäumchen, grobkristallin b) schwarz, stark glän- zend, grobkristallin, Einkristalle	VB ₂ (hex. Schichten) I-tetrag. Borid	- 2.675- 2.685	- A 15.0	- B _{26.6} ^V	- (B ₁₂) ₄ B ₂ ^V 1.88
26	1150	316:1	schwarz, stark glänzend grobkristallin	I-tetrag. Borid	2.55- 2.56	D 11.0	B _{38.2} ^V	(B ₁₂) ₄ B ₂ ^V 1.31
26 a	1150	316:1	schwarz, stark glänzend grobkristallin, Einkri- stalle	I-tetrag. Borid	2.60- 2.61	A 12.6	B _{32.5} ^V	(B ₁₂) ₄ B ₂ ^V 1.54
27	1200	280:1	schwarz, stark glänzend grobkrist. Einkristalle	I-tetrag. Borid	2.645- 2.655	A 14.1	B _{28.6} ^V	(B ₁₂) ₄ B ₂ ^V 1.75

28	1232	290:1	schwarz, stark glänzend grobkristallin, wenige Einkristalle, teils nicht verzwillingt	I-tetrag. Borid	2.60- 2.61	A 12.6	$E_{32.5}^V$	$(B_{12})_4 B_2 V_{1.54}$
----	------	-------	--	--------------------	---------------	--------	--------------	---------------------------

A Vanadiumgehalt analytisch bestimmt

D Vanadiumgehalt aus der experimentellen Dichte berechnet

+ Bei dem angegebenen Molverhältnis handelt es sich um das von $BCl_3 \cdot VCl_4$

Daten, der in den Versuchen 21 - 28 dargestellten I-tetragonalen Bor-Vanadium-Phase zusammengestellt.

Zusammenfassend ergibt sich, daß das System $\text{BCl}_3/\text{VCl}_4/\text{H}_2$ zwischen 1150 und 1232°C bei geeignetem Molverhältnis beider Reaktanden in der Lage ist die I-tetragonale Phase $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{V}_x$ zu bilden. Die Molverhältnisse $\text{BCl}_3:\text{VCl}_4$ im Gasgemisch liegen zwischen 316:1 und 200:1. Die entstandene I-tetragonale Bor-Vanadium-Phase enthält 11.0 Gew% (=2.55 Atom%) bis 15.0 Gew% (=3.63 Atom%) Vanadium. Daraus ergeben sich kristallchemische Formulierungen von $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{V}_{1.31}$ bis $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{V}_{1.88}$. Der angegebene Phasenbereich muß als minimaler Phasenbereich verstanden werden. Die optimale Substrattemperatur für die Abscheidung des vanadiumhaltigen I-tetragonalen Borgitters liegt zwischen 1150 und 1230°C, also etwas höher als bei der Bildung des I-tetragonalen Titanborids (ca. 1150°C bei Verwendung des Systems $\text{BCl}_3/\text{TiCl}_4/\text{H}_2$ bzw 1100°C bei Pyrolyse des Systems $\text{BBr}_3/\text{TiJ}_4/\text{H}_2$). Die niedrige Abscheidungsrate und die niedrige Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit waren bei den beiden reinen Chlorsystemen entscheidend für die Bildung von Einkristallen. Nur bei der Abscheidung der I-tetragonalen Bor-Vanadium-Phase konnten unverzwilligte Einkristalle (neben größtenteils verzwilligten) isoliert werden. Auch traten nur bei dieser Phase Kristalle mit verdoppelter c-Achse auf.

4.2. Röntgenstrukturanalyse der Phasen $B_{50}Ti_x$ und $B_{50}V_x$.

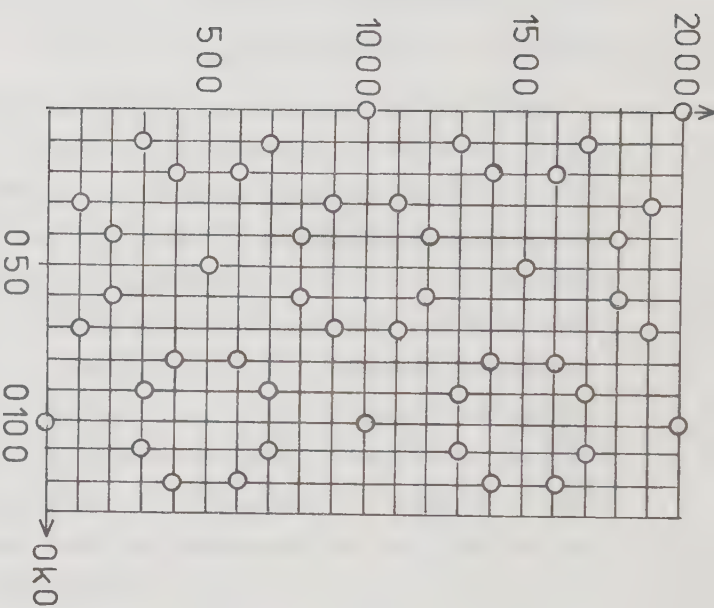
4.2.1. Röntgenstrukturanalyse von $B_{50}Ti_x$.

Erste röntgenographische Befunde über die Phase $B_{50}Ti_x$ lieferten Debye-Scherrer-Aufnahmen von Bruchstücken der Abscheidung des Versuchs 3. Die Ähnlichkeit zu Debye-Scherrer-Aufnahmen der Phasen $B_{50}C$ und $B_{50}C_2$ führte zu einer Indizierung auf der Basis einer tetragonalen Elementarzelle mit $a=8.83 \text{ \AA}$ und $c=5.07 \text{ \AA}$.

Auffälligstes Unterscheidungsmerkmal zwischen den Carbiden und $B_{48}B_2$ auf der einen Seite und der neuen B-Ti-Phase auf der anderen Seite, war der extreme Unterschied in der Intensität des Reflexes (110). Während dieser Reflex bei den Carbiden photographisch nicht beobachtbar ist, erhält er bei Hoards (7) Einkristallstrukturanalyse des $B_{48}B_2$ die sehr schwache Intensität 3 einer Skala von 1 bis 100. In der neuen Bor-Titan-Phase ist dieser Reflex bei Proben mit hoher Dichte der intensivste. Mit abnehmender Dichte der Proben sinkt die Intensität dieses Reflexes; er ist also ein qualitatives Kriterium für das Ausmaß des Metallatomeinbaus.

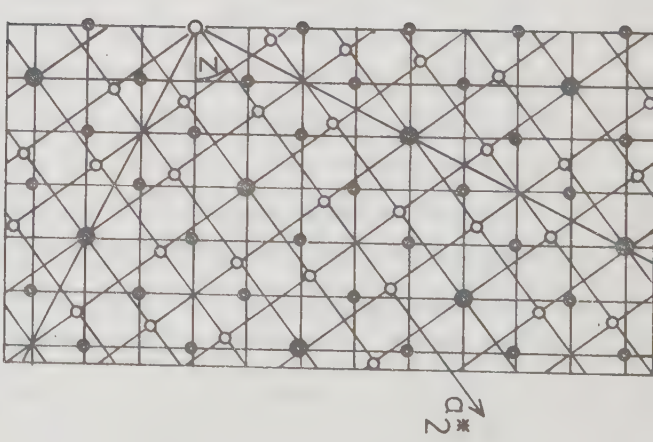
Erste Weissenberg-Aufnahmen von Einkristallen, die um die c-Achse als Drehachse rotierten, zeigten zwar tetragonale Symmetrie, jedoch war keine Indizierung auf der Basis der aus den Debye-Scherrer-Aufnahmen gewonnenen Achsen möglich. Es konnte eine Indizierung auf der Basis einer tetragonalen Zelle mit $a=19.745 \text{ \AA}$ und $c=5.072 \text{ \AA}$ erfolgen.

An Hand von Weissenberg-Aufnahmen von Einkristallen, die von verschiedenen Pyrolysen stammten, ergaben sich stets die gleichen Diffraktionsmuster. Sorgfältige Inten-



o beobachtete Reflexe

Abb. 33 Ausschnitt aus der 0.Schicht des reziproken Gitters der Phase $B_{50}Ti_x$. Die Abbildung ist mit Abb. 36 identisch.



- o $hk0$ -Reflexe Komponente 1
- " " " 2
- überlagerte Reflexe

Abb. 36 Überlagerung der 0.Schichten der reziproken Gitter der Zwillingskomponenten 1 und 2, die unter einem Zwillingswinkel von $36^{\circ}52'$ zusammengewachsen sind.

sitätsmessungen mit einem Einstrahl-Densitometer ergaben Abweichungen bei den Intensitäten symmetriegleicher Reflexe von 5-10%, die also nicht geeignet waren den Verdacht auf Zwillingsbildung zu nähren. Der Meßfehler photometrisch gemessener Intensitätsdaten beträgt im Durchschnitt 8-10% (125). Abbildung 33 zeigt einen Ausschnitt aus der 0. Schicht des reziproken Gitters der Phase $B_{50}Ti_x$. Die Auslöschungsbedingung war: $hk0$ -Reflexe nur vorhanden, $h+k=2n$; die 1. bis 4. Schicht lieferte keine zusätzliche Auslöschungsbedingung. Die Auslöschungsbedingung führte zu der eindeutig bestimmbaren Raumgruppe $P4/nmm$ (Nr. 129) (40). Auffiel zu diesem Zeitpunkt der Strukturbestimmung die Auslöschung von wesentlich mehr Reflexen als der Auslöschungsbedingung entsprach. Die für das I-tetragonale Gitter gültige Raumgruppe $P4_2/nm$ (Nr. 134) hat als zusätzliche Auslöschungsbedingung: $Ok\bar{l}$ -Reflexe nur vorhanden, wenn $k+l=2n$. Die allgemeine Punktlage der beiden Raumgruppen unterscheidet sich in der Wahl der z -Parameter. Raumgruppe 129 kennt nur z und $\bar{z}$, Raumgruppe 134 $z, \bar{z}, 1/2-z, 1/2+z$.

Zur Bestimmung der genauen Atomlagen der Atome in der Elementarzelle der tetragonalen Bor-Titan-Phase ist es notwendig, aus gemessenen (hkl) -Intensitäten die Elektronendichten in der Elementarzelle an den Koordinatenpunkten (x,y,z) zu berechnen (103).

Die Röntgenwelle, die an einem Kristall gestreut wird, ist durch eine Größe $F(hkl)$ charakterisierbar. Es handelt sich um eine komplexe Größe, deren Betrag mit der Amplitude der gestreuten Welle identisch ist und deren

Richtung in der komplexen Ebene durch die Phase der Streuwelle relativ zum Primärstrahl beschrieben ist. $F(hkl)$ geht in den Ausdruck für die Intensität der Streuwelle ein und hängt von der räumlichen Anordnung der Materie um einen Gitterpunkt ab. Dies ist der Grund, warum $F(hkl)$ als Strukturfaktor bezeichnet wird. Den Absolutwert des Strukturfaktors $|F(hkl)|$ nennt man die Strukturamplitude. Meßbar ist auf Röntgenaufnahmen verschiedener Aufnahmetechnik jeweils nur die integrale Intensität $I(hkl)$. Diese integrale Intensität $I(hkl)$ eines an einem idealen Realkristall gestreuten Röntgenstrahl ist dem Quadrat der Strukturamplitude proportional

$$I(hkl) \sim |F(hkl)|^2$$

Die Strukturfaktoren selbst sind nicht meßbar, da die Phasenverschiebung zwischen Primär- und Streuwelle nicht erfaßbar ist, sondern nur der Energiefluß $I(hkl)$, der von der Streuwelle transportiert wird ("Phasenproblem").

Die gemessenen Intensitäten sind relative Intensitäten $I_{rel}(hkl)$ und können unter Einführung bestimmter Korrekturfaktoren, die vom Glanzwinkel abhängen, die relativen Absolutwerte der Strukturfaktoren liefern, also die relativen Strukturamplituden $F_{rel}(hkl)$

$$F(hkl) = K' \cdot F_{rel}(hkl) = K' \cdot \sqrt{\frac{I_{rel}(hkl)}{L(hkl) \cdot P(hkl)}}$$

Der Polarisationsfaktor P ist ein Maß für die Schwächung des gestreuten Röntgenstrahls durch Polarisation während der Beugung. Die Beziehung lautet:

$$P = P(hkl) = (1 + \cos^2 2\vartheta)/2$$

Der Lorenzfaktor L berücksichtigt den Umstand, daß auch bei einer großen Zahl reflektierender Ebenen der Bragg-Reflex eine endliche Winkelbreite besitzt. Das bedeutet, daß die reziproken Gitterpunkte unterschiedliche "Aufenthaltssdauer" beim Schnitt mit der Ewald-Kugel haben und diese Aufenthaltssdauer eine Funktion des Glanzwinkels ist. Kombiniert man den Geometriefaktor für Äqui-Inklination-Weissenberg-Aufnahmen (μ = Äqui-Inklinationswinkel) mit dem Lorenzfaktor für die O.Schicht ergibt sich folgende allgemeine Formulierung für den Lorenzfaktor bei Äqui-Inklination-Weissenberg-Aufnahmen

$$L = L(hkl) = \frac{\sin \vartheta}{\sin 2\vartheta \sqrt{\sin^2 \vartheta - \sin^2 \mu}}$$

dabei ist $1/\sin 2\vartheta$ der Lorenzfaktor für die O.Schicht.

Die Produkte der Korrekturfaktoren LP sind in einer für elektronische Rechner verwertbaren Form in den verwendeten Rechenprogrammen eingebaut.

Eine gute räumliche Auflösung der Elektronendichteberechnungen ist die Voraussetzung für eine exakte Strukturbestimmung und erfordert eine größtmögliche Zahl von symmetrieunabhängigen Reflexen, deren Intensität möglichst genau bestimmt sein sollte. Das von mir verwendete Meßverfahren ist im Abschnitt 5.6.3. beschrieben. Vermessen wurden 146 unabhängige Reflexe im Falle des $(B_{12})_4B_2Ti_{1.87}$ und 145 unabhängige Reflexe im Falle des $(B_{12})_4B_2V_{1.53}$.

Zur Strukturbestimmung wurde ein Programmsystem von G. Sheldrick (117) verwendet. Das Programmsystem konnte im Leibniz Rechenzentrum München der Bayerischen Akademie

der Wissenschaften gehandhabt werden.

Verwendung fanden folgende Programme des Programmsystems:

1. Reflexebenen skalierung, Lorenz-Polarisations-Korrektur bei verschiedenen Aufnahmeverfahren,
2. Modifizierung der Strukturfaktoren für die Patterson-synthese,
3. Patterson- und Fouriersynthese,
4. Zeichenprogramme für die Patterson- und Fouriersynthese,
5. Strukturfaktoren- und "least squares"-Prozeduren
6. Atomabstände und Bindungswinkel und andere strukturcharakteristische Größen.

Mathematisch geht es bei der Strukturaufklärung um die Lösung folgender Gleichungen:

$$\varrho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

oder umgeformt

$$\varrho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l [A(hkl) \cos 2\pi(hx+ky+lz) + iB(hkl) \sin 2\pi(hx+ky+lz)]$$

wobei

$$A = F(hkl) \cos \vartheta(hkl) \quad \text{und} \quad B = F(hkl) \sin \vartheta(hkl)$$

$\varrho(x,y,z)$ ist die gesuchte Größe, die Elektronendichte am Koordinatenpunkt (x,y,z) . Die Gleichungen für $\varrho(x,y,z)$ beschreiben dreidimensionale Fourier-Reihen. Über die gemessenen integralen Intensitäten sind jedoch nur die Struk-

messenen integralen Intensitäten sind jedoch nur die Strukturamplituden $F(hkl)$ zugänglich, während die Phasenverschiebung nicht meßbar ist. Das bedeutet, daß zu jeder F-Verteilung prinzipiell unendlich viele Elektronendichteverteilungen berechenbar sind. Chemisch und physikalisch sinnvoll ist von diesen unendlich vielen Möglichkeiten nur jene mit ungefähr kugelsymmetrischen Elektronendichtemaxima und innerhalb enger Grenzen konsistenten Bindungsabständen.

Die Strukturanalyse verläuft über 3 Abschnitte:

1. Bestimmung eines Näherungsmodells, das in der Regel nur einen Teil der Atome enthält (z.B. die Schweratome oder ein festes Strukturelement, wie einen Borikosader),
2. Entwicklung eines endgültigen Modells aus dem Näherungsmodell,
3. Verfeinerung des endgültigen Modells.

Die mathematische Lösung der Patterson-synthese $P(x,y,z)$ führt meistens zur Bestimmung eines Näherungsmodells. Diese Funktion lautet:

$$P(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hx+ky+lz)$$

Sie ist der Elektronendichte-Funktion sehr ähnlich, jedoch mit dem wesentlichen Unterschied, daß keine Abhängigkeit von den nichtmeßbaren Phasenverschiebungen mehr gegeben sind und somit $P(x,y,z)$ direkt aus der beobachteten Intensität berechenbar wird. Physikalisch handelt es

sich bei den Maxima der Patterson-Funktion, bezogen auf das Ursprungsmaximum, um interatomare Vektoren, die in der Elementarzelle vorkommen. Die Höheren Maxima sind proportional dem Produkt der Elektronenzahlen der durch den interatomaren Vektor verbundenen Atome. Im Falle der Bor-Titan-Phase sind, ohne Berücksichtigung der Multiplizität der Vektoren Höhenverhältnisse zu erwarten, wie 22×22 (Ti-Ti): 22×5 (Ti-B): 5×5 (BxB). Das bedeutet, daß die Ti-Ti-Maxima der Patterson-Funktion leicht bestimmbar sind und aus diesen Maxima die Ti-Verteilung in der Elementarzelle festgelegt werden kann ("Schweratommethode").

In der Praxis empfiehlt es sich als erstes eine zwei-dimensionale Patterson-Funktion der Reflexe $hk0$ bzw $0kl$ zu rechnen und daraus die x,y -bzw y,z -Parameter der Schweratome (Ti) festzulegen und anschließend aus einer drei-dimensionalen Patterson-Funktion den z -Parameter des Schweratoms zu bestimmen.

Die zwei-dimensionale Patterson-Funktion der neuen tetragonalen B-Ti-Phase (Abbildung 34) war in Bezug auf die Titanatome interpretierbar, wenn Titan die Punktlage $16(n)$ der Raumgruppe 129 zu etwa der Hälfte besetzt (8 Titanatome) und $4(f)$ voll besetzt angenommen wird (4 Titanatome). Eine zwei-dimensionale Fourier-Synthese mit entsprechender Titanverteilung führt zu einem konventionellen R -Wert von 35%. Die beobachtete Dichte von 2.66 gcm^{-3} lag im Rahmen des aus dem Teilmodell folgenden Erwartungswert. Aus der zwei-dimensionalen Patterson-Funktion konnten noch Ti-B-Maxima bestimmt werden, die im Sinne zentraler Ikosaeder in jedem Viertel der Elementar-

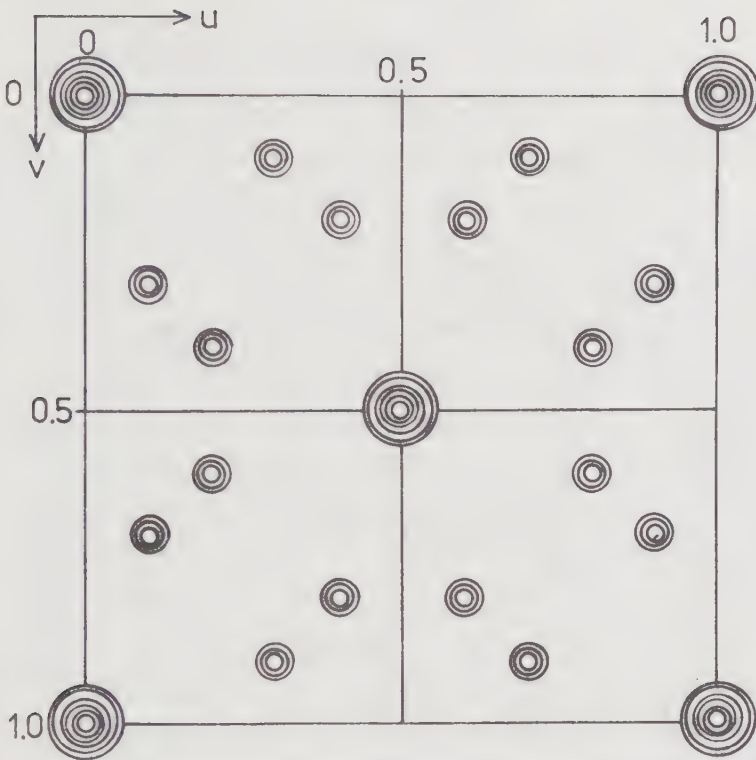


Abb. 34 Zweidimensionale Patterson-Funktion $hk0$ der Phase $B_{50}Ti_x$. Indizierung auf der Basis einer tetragonalen Zelle mit $a_z = 19.745 \text{ \AA}$ und $c = 5.072 \text{ \AA}$. Nur die Verteilung der Ti-Ti-Peaks ist eingezeichnet.

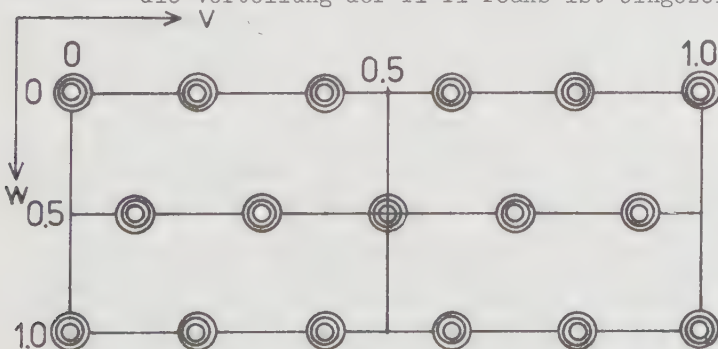


Abb. 35 Zweidimensionale Patterson-Funktion $0kl$. Selbe Indizierung wie oben. Nur die Verteilung der Ti-Ti-Peaks ist eingezeichnet.

zelle interpretierbar waren. Die entsprechende Fourier-Funktion senkte erneut den R-Wert auf 32%. Die B-Ti-Maxima hatten allerdings eine größere Höhe als einer einfachen Besetzung entsprach. Eine chemisch nicht sinnvolle doppelte Besetzung der 4 Ikosaeder-Borlagen führte jedoch zu einer Senkung des R-Wertes auf 29.5%.

Die angegebenen Unstimmigkeiten ließen zu diesem Zeitpunkt die Frage einer besonderen Art der Zwillingsbildung in den Vordergrund treten. Insbesondere, da durch Umjustierung des Kristalls und Rotation um die a-Achse zu diesem Zeitpunkt auch Weissenberg-Aufnahmen Okl-3kl vorlagen. Dabei zeigte sich, daß die aus den Datensätzen hk0-hk4 und Okl-3kl berechneten dreidimensionalen Patterson-Funktionen nicht miteinander zur Deckung zu bringen waren. Abbildung 35 zeigt die zwei-dimensionale Patterson-Funktion Okl, wobei nur die Ti-Ti-Maxima eingezeichnet sind. Die Separierung der Ti-Atome in der z-Richtung beträgt eine halbe Elementarzelle, daraus folgt ein z-Wert für alle Ti-Atome von $1/4$ oder $3/4$, also einem speziellen und keinem allgemeinen Wert. Die Raumgruppe 129 kennt nur 0 und $1/2$ als spezielle z-Werte, also eine erneute Unstimmigkeit.

Die Peakhöhe im Ursprung (nach Abzug der O-O-Vektoren) forderte im Falle der Patterson-Funktion hk0 eine volle Besetzung der Punktlage 4(f) $(0,0,1/4; 0,0,3/4; 1/2,1/2,1/4; 1/2,1/2,3/4)$, also Ti-Ti-Ketten parallel zur c-Achse. Ein Ti-Ti-Abstand von $2.536 \text{ \AA}$ war jedoch im Vergleich zu den Ti-Ti-Abständen im α -Titan ($2.95, 2.90 \text{ \AA}$) nicht wahrscheinlich. Im Falle der Patterson-Funktion Okl jedoch,

mußte eine Besetzung von 16(n) und 2(c) angenommen werden. Somit schieden hier Ti-Ti-Ketten aus.

An dieser Stelle mußte der Versuch der Strukturbestimmung scheitern.

Weitere Untersuchungen an Kristallen, die aus verschiedenen Pyrolysen stammten, förderten einen verzwillingten Kristall zu Tage (Pyrolyse 17), dessen Zwillingskomponenten 1 und 2 ungleiches Gewicht besaßen. Der Zwillingswinkel betrug $28^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ zwischen a_1 und a_2 . Bereits ein Übereinanderhalten der Weissenberg-Aufnahmen $hk0$ von $B_{48}B_2C_2$ und der neuen Bor-Titan-Phase zeigte eine hohe Ähnlichkeit an. Auch die höheren Schichten verifizierten ein Vorliegen des I-tetragonalen Gitters allenfalls mit geringer Modifikation.

Eine Indizierung der Weissenberg-Aufnahmen der B-Ti-Phase konnte nun an Hand der von P. Rauh zur Verfügung gestellten $B_{48}B_2C_2$ -Aufnahmen sehr schnell erfolgen. Die Achsen der tetragonalen Zelle wurden zu $8.830 \pm 0.009 \text{ \AA} = a$ und $5.072 \pm 0.012 \text{ \AA} = c$ bestimmt. Diese Achsen wurden schon in Näherung ($a=8.83 \text{ \AA}$, $c=5.07 \text{ \AA}$) aus der ersten Pulver-Aufnahmen der neuen B-Ti-Phase entnommen.

Ein Vergleich der Weissenberg-Aufnahmen des verzwillingten Kristalls mit den Weissenberg-Aufnahmen des Kristalls, der auf der Basis einer tetragonalen Zelle mit $a=19.74 \text{ \AA}$ und $c=5.07 \text{ \AA}$ indiziert worden war, ermöglichte die Aufklärung der Diskrepanzen bei der Interpretation.

Abbildung 36 (Seite 88) zeigt die Überlagerung der beiden reziproken Gitterebenen $hk0$, der unter einem Zwillingswinkel von $36^{\circ}52'$ verzwillingten Komponenten 1 und 2.

Es resultiert eine reziproke Überlagerungsgitterebene voller tetragonaler Symmetrie, sofern beide Komponenten des Zwillings in gleichem Maß vertreten sind. Bei allen untersuchten Kristallen mit dem Zwillingwinkel $36^{\circ}52'$ war dies der Fall.

Abbildung 37 zeigt die Projektion der Überlagerung der realen Gitter der Zwillinge, wie sie aus der korrekten Interpretation der reziproken Gitter der einzelnen Komponenten resultieren. Projiziert wird längs der tetragonalen Achse c. Die Titanatome der Komponente 1 ($\oplus$) und die Titanatome der Komponente 2 ($\otimes$) fallen an bestimmten Stellen ($\otimes$) übereinander. Dadurch ist erklärt, warum die Patterson- und Fourier-Projektion $hk0$ bei einer Indizierung auf der Basis der großen tetragonalen Zelle Titanpeaks einfacher und doppelter Höhe zeigt. Abbildung 37 zeigt auch, daß in der Mitte jedes Viertels der großen Elementarzelle Borikosaeder beider Zwillingskomponenten übereinander fallen. Da der Zwillingwinkel $36^{\circ}52'$ nur unwesentlich von 36° , der Drehung des Ikosaeders um $1/10$ von 360° um die fünfzählige Achse, abweicht, fallen die Borpeaks der Ikosaederatome beider Zwillingskomponenten an diesen Stellen übereinander. Dies erklärt, warum die doppelte Besetzung dieser Ikosaederborlagen zu einer Verbesserung des R-Wertes führen mußte.

Eine Begründung für die Größe des außerordentlich häufigen Zwillingwinkel von $36^{\circ}52'$ kann nicht gegeben werden. Numerisch ergibt sich dieser Winkel aus $\tan x = 3/4 = 0.75$; $x = 36^{\circ}52'$. Numerisch ist auch der Zusammenhang zwischen a_z und a gegeben:

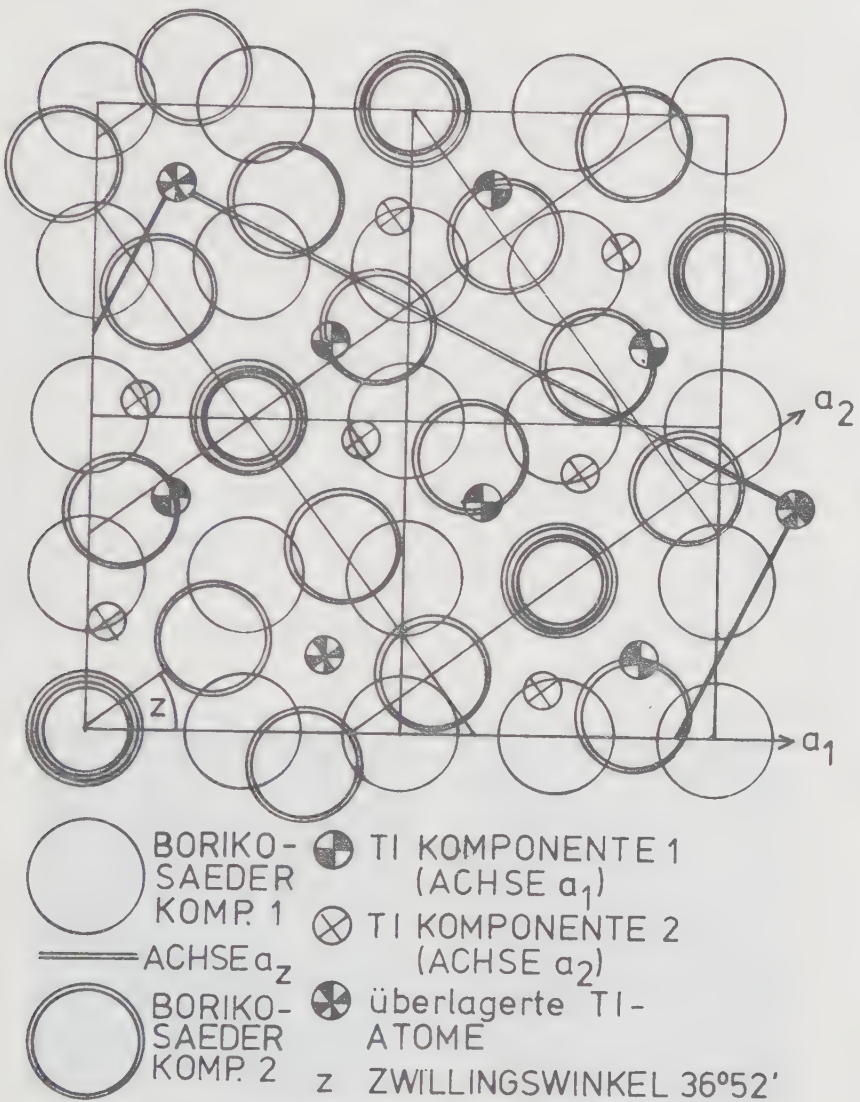


Abb. 37 Projektion der Überlagerung der realen Gitter der Zwillingskomponenten 1 (Ti ⊕, B_{12} ○) und 2 (Ti ⊗, B_{12} ○). Zwillingswinkel $36^\circ 52'$. Projiziert wird längs c. 4 Elementarzellen jeder Komponente sind gezeichnet. Überlagerte Titanatome (⊕) und B_{12} -ikosaeder (⊕) sind hervorgehoben.

$$a_z = \sqrt{5} a$$

$$19.74 \text{ \AA} = \sqrt{5} \cdot 8.830 \text{ \AA}$$

Ebenfalls kann nicht begründet werden, warum bei allen untersuchten Zwillingskristallen mit dem Zwillingswinkel $36^\circ 52'$ beide Komponenten mit demselben Gewicht vorliegen. Nach den vorliegenden experimentellen Daten ist die Titankonzentration auf der Substratoberfläche von Bedeutung. Der einzige Kristall mit anderem Zwillingswinkel als $36^\circ 52'$, nämlich 28° , hat zugleich eine niedrigere Dichte von 2.64 gcm^{-3} , relativ zu den $2.66 - 2.68 \text{ gcm}^{-3}$ beim üblichen Zwillingswinkel. Die Einkristallzüchtung bei noch geringerem Titanangebot wurde nach der Strukturbestimmung der neuen Phase nicht weiter verfolgt.

Abbildung 38 - 39 zeigt einen typischen Zwillingskristall⁺ und die Spitze desselben.

Nach der korrekten Indizierung der Weissenberg-Aufnahmen der neuen B-Ti-Phase konnten die Auslöschungsbedingungen festgelegt werden: 1. $hk0$ -Reflexe sind nur vorhanden, wenn $h+k=2n$ und 2. $0kl$ -Reflexe sind nur vorhanden, wenn $k+l=2n$. Diese Bedingungen führen zu der eindeutig bestimmbar Raumgruppe $P4_2/nm$ (Nummer 134) (40). Diese Raumgruppe tritt bei fast allen Phasen mit I-tetragonalem Borgitter auf. Tabelle 4 zeigt die bislang bekannten Phasen mit I-tetragonaler Bor-Struktur.

Die Elementarzelle der neuen Bor-Titan-Phase hat folgende Abmessungen mit geschätzten Standardabweichungen:

$$a = 8.830 \pm 0.009 \text{ \AA}$$

$$c = 5.072 \pm 0.012 \text{ \AA}$$

$$V = 395.5 \pm 1.7 \text{ \AA}^3$$

⁺Siehe auch Abb. 42b Seite 123

Tabelle 4 Borreiche Boride mit I-tetragonaler Struktur

Borid	a (Å)	c (Å)	Raum- gruppe	Litera- tur
I-tetragonales "Bor"	8.75	5.0	$P4_2/nm$	(7)
$B_{12}Be$	8.75	5.06	$P4_2/nm$	(44)
$B_{25}Ni$	8.986	5.078	$P4_2/nm$	(41)
$B_{25}Zn$	9.006	5.062	$P4_2/nm$	(42)
$(B_{12})_4Be_{1.6}Al_{2.4}$	8.75	5.06	$P4_2/nm$	(46)
$(B_{12})_4B_2C_2$	8.77	5.07	$P4_2/nm$	(48)
$(B_{12})_4B_2C$	8.77	5.07	$P4_2/nm$	(9)
$(B_{12})_4B_2N_{1...2}$	8.646	5.127	$P\bar{4}2m$	(47,91)
$(B_{12})_4B_{3.49}Al_{0.33}$	8.808	5.061	$P\bar{4}2m$	(122)
$(B_{12})_4B_2Ti_{1.87}$	8.830	5.072	$P4_2/nm$	diese
$(B_{12})_4B_2V_{1.53}$	8.824	5.072	$P4_2/nm$	Arbeit

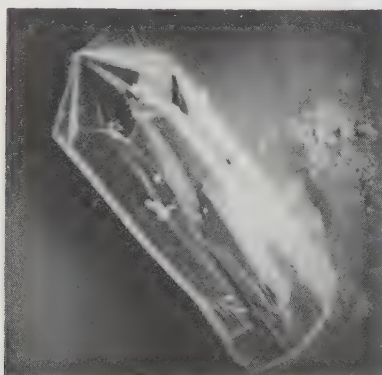


Abb. 38 Raster-Elektronen-
mikroskop-Aufnahme eines ty-
pischen Zwillingskristalls
(Zwillingswinkel $36^{\circ}52'$)
(Versuch 14) Vergrößerung ca.
182x. Länge ca. 0.45 mm,
Durchmesser ca. 0.26 mm

Abb. 39 Ausschnitt von Abb. 39
Vergrößerung ca. 462x

Eine dreidimensionale Patterson-Funktion lieferte die Titanparameter, wobei eine Unterscheidung zwischen den Punktlagen 2(a) und 2(b) ohne Festlegung der Ikosaeder-Boratome nicht möglich war.

Abbildung 40 zeigt die zweidimensionale Patterson-Funktion $hk0$

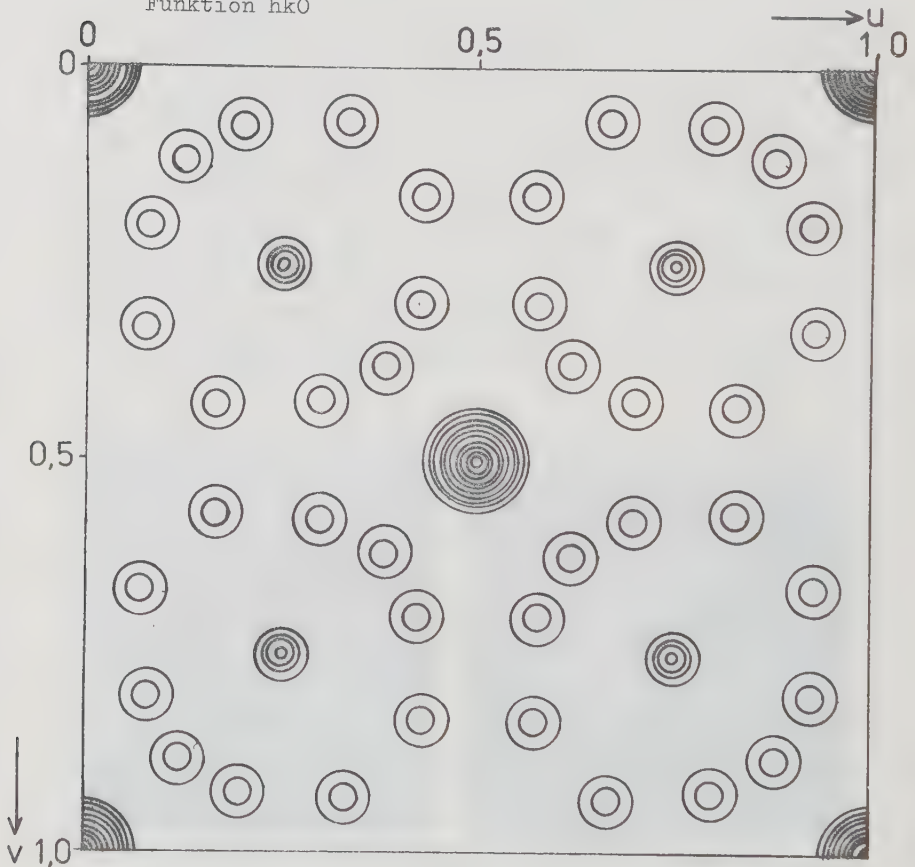


Abb. 40 Zweidimensionale Patterson-Funktion der Phase $(B_{12})_4B_2Ti_{1.87}$. Es sind äquidistante Höhenlinien eingezeichnet.

Der nächste Schritt der Strukturbestimmung war die Rechnung einer Fourier-Synthese phasiert mit den Parametern der 48 Ikosaeder-Boratomen, wie sie bei K. Ploog, H. Schmidt, E. Amberger, G. Will und K.H. Kossobutzki (47) für das $B_{48}B_2C_2$ angegeben worden waren. Hieraus ergab sich 2(a) als Punktlage der Titanatome. Eine sukzessive Verfeinerung der Parameter der Ikosaeder-Boratome, der Skalenfaktoren und der Lagebesetzungszahl der Titanatome führte bereits zu einem guten Näherungsmodell. 11.

Da die Klärung der Lückenbesetzung im I-tetragonalen Gitter eine Schlüsselfrage dieser Arbeit war, wurde auch versucht Titan auf 2(b) zu legen. Bei einer Fixierung aller Parameter der Atome schnellte der R-Wert auf 35.16 % hoch. Eine anschließende Freigabe der x- und y-Parameter jeder Borlage, mit Ausnahme der Punktlage der Boratome 4 (siehe Abbildung 41 Seite 108) führt nach einigen Verfeinerungen zu einer Drehung der Ikosaeder um 36° um ihre fünfzählige Achse. Die Boratome 4 ändern praktisch ihre Lage nicht, da sie auf den 4 fünfzähligen Drehachsen liegen. Das Ergebnis der Drehung der Ikosaeder um 36° ist, daß die Titanatome wieder ihre ursprüngliche Umgebung haben und durch die Drehung die Punktlage 2(b) in 2(a) umgewandelt hat.

Dreidimensionale Fourier-Synthesen und Differenz-Fourier-Synthesen zeigen auch Elektronendichte auf 2(b). Aus der Differenz-Fourier-Synthese läßt sich eine Elektronenzahl von ca. 5.9 Elektronen pro Platz entnehmen. Da die Anwesenheit von Kohlenstoff in der Phase analytisch ausgeschlossen werden konnte, kann es sich nur um die Ein-

zelboratome handeln. Die quantitative Kohlenstoffbestimmung schloß Kohlenstoff innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 0.2\%$ aus. Diese Fakten bestätigen die Vermutung, daß durch elektropositive Elemente geeigneter Größe die Induzierung des I-tetragonalen Borgitters erfolgt. Boratome in 2(b) allein können die I-tetragonale Borstruktur nicht stabilisieren (48,49). Wie ausgeprägt der stabilisierende Effekt der Titanatome ist, kann wegen der Ungenauigkeit einer aus 146 unabhängigen Reflexen gerechneten Fourier-Synthese nur abgeschätzt werden.

Keine nennenswerte Elektronendichte konnte in den Lücken mit Zentrum 4(c), siehe Abbildung 14⁺ nachgewiesen werden. Mehrere Versuche Fourier-Synthesen mit least-squares Verfeinerungen der Parameter x,y,z eines fiktiven Boratoms in 4(c) bzw in der Nähe dieser Lage durchzuführen hatten eine Eliminierung dieses Boratoms aus der Elementarzelle zur Folge. In diesen Rechnungen wurde die Lagebesetzungszahl auf 0.005 fixiert. Eine Fixierung der Parameter und die Freigabe der Lagebesetzungszahl führte stets zu einer negativen Lagebesetzungszahl. In Abschnitt 4.2.1.2 über die elektronische Struktur der Bor-Titan-Phase wird eine Begründung für die Nichtbesetzung dieser Lücke im Gitter gegeben.

Die Verfeinerung aller Parameter, Skalenfaktoren, der Lagebesetzungszahl der Titanatome und der isotropen Temperaturfaktoren führte zu einem konventionellen R-Wert von 6.58% auf der Basis von 146 unabhängigen Reflexen. Die Tabellen 5 und 6 geben die endgültigen Parameter, Lagebesetzungszahlen und isotropen Temperaturfaktoren,

⁺Seite 31

nebst den dazugehörigen Standardabweichungen an. Die relativ hohen Standardabweichungen der Parameter der Boratome werden aus der Gesamtmatrix berechnet. Die Zahl der für die Rechnung zugänglichen unabhängigen Reflexe von 146 spielt eine Rolle. Wesentlicher ist, daß leichte Atome, wie Bor unschärfer durch Röntgenstrahlen abgebildet werden als schwerere Atome. Bei der Neutronenbeugung wäre es genau umgekehrt. Aus demselben Grund sind auch die Standardabweichungen der isotropen Temperaturfaktoren relativ hoch. Die entsprechenden Werte der Boratome 3 und 5 (Indizierung siehe Abbildung 14 oder 41)⁺ fallen etwas aus dem Rahmen. Die Genauigkeit der B-Werte ist ungeeignet Aussagen über die Gründe der beiden Abweichungen anzugeben.

Tabelle 7 bringt die berechneten und beobachteten Strukturparameter auf der Basis des besten Least-squares-Verfeinerungszyklus, der zu einem R-Wert von 6.58% führte.

Tabelle 5 Endgültige Parameter der Phase $(B_{12})_4B_2Ti_{1.87}$ mit Standardabweichungen in Klammern, bezogen auf die letzte Stelle.

Atom	x	y	z
Ti	0.0000 (0)	0.0000 (0)	0.0000 (0)
B(1)	0.3276 (7)	0.0858 (7)	0.4131 (15)
B(2)	0.2347 (8)	0.0834 (8)	0.0981 (19)
B(3)	0.1253 (10)	0.1253 (10)	0.3850 (28)
B(4)	0.2433 (8)	0.2433 (8)	0.5866 (29)
B(5)	0.0000 (0)	0.0000 (0)	0.5000 (0)

⁺Seite 31 bzw 137

Tabelle 6 Lagebesetzungszahlen und isotrope Temperaturfaktoren der Phase $(B_{12})_4B_2Ti_{1.87}$ mit Standardabweichungen in Klammern, bezogen auf die letzte Stelle.

Atom	Lagebesetzungszahl	B
Ti	0.1168 (50)	0.55(18)
B(1)	1.0000(200)	0.60(20)
B(2)	1.0000(230)	1.26(23)
B(3)	0.5000(180)	1.87(42)
B(4)	0.5000(110)	0.95(29)
B(5)	0.1250(120)	1.65(46)

Tabelle 7 146 beobachtete (FO) und berechnete (FC) Strukturfaktoren der Phase $(B_{12})_4B_2Ti_{1.87}$.

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	1	0	40	40	3	3	1	26	24	1	5	2	26	25
0	2	0	7	6	1	4	1	42	41	2	5	2	33	31
2	2	0	27	24	3	4	1	22	22	3	5	2	21	18
1	3	0	39	39	0	5	1	39	40	5	5	2	22	23
3	3	0	38	37	2	5	1	32	31	0	6	2	10	9
0	4	0	25	22	4	5	1	12	10	1	6	2	17	15
2	4	0	34	31	3	6	1	27	28	2	6	2	34	33
4	4	0	43	45	5	6	1	21	20	3	6	2	11	11
1	5	0	21	23	2	7	1	15	13	4	6	2	13	12
3	5	0	25	21	4	7	1	15	12	6	6	2	17	16
5	5	0	34	32	6	7	1	26	23	1	7	2	17	18
0	6	0	14	13	1	8	1	21	17	2	7	2	15	15
2	6	0	54	56	3	8	1	22	22	3	7	2	17	14
6	6	0	23	21	4	8	1	12	9	4	7	2	6	5
1	7	0	22	20	1	9	1	11	11	5	7	2	19	19
5	7	0	23	22	2	9	1	15	14	6	7	2	10	9
7	7	0	33	31	3	9	1	16	13	7	7	2	18	19
0	8	0	26	27	4	9	1	12	14	0	8	2	17	17
2	8	0	18	15	1	10	1	12	12	2	8	2	15	15
4	8	0	17	16	2	10	1	12	13	3	8	2	9	10
8	8	0	24	24	0	11	1	13	14	4	8	2	17	17
1	9	0	34	34	1	1	2	27	28	5	8	2	13	14
3	9	0	14	12	0	2	2	19	20	6	8	2	10	11
0	10	0	12	11	2	2	2	27	26	7	8	2	11	12
2	10	0	11	12	1	3	2	31	32	1	9	2	20	21
4	10	0	12	10	2	3	2	9	7	2	9	2	7	6
0	1	1	23	23	3	3	2	26	26	3	9	2	13	14
1	1	1	23	23	0	4	2	27	25	4	9	2	15	14
1	2	1	23	24	1	4	2	11	10	5	9	2	7	7
0	3	1	14	14	2	4	2	27	27	6	10	2	11	12
1	3	1	33	33	3	4	2	23	23	2	10	2	11	12
2	3	1	11	10	4	4	2	27	27	3	10	2	5	4

Fortsetzung Tabelle 7

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	10	2	6	11	5	6	5	12	12	1	3	4	18	19
0	1	3	21	22	5	6	5	12	11	3	3	4	12	15
1	1	3	19	19	6	6	5	6	6	0	4	4	25	22
1	2	3	19	20	0	7	5	18	17	2	4	4	15	17
2	2	3	6	6	2	7	5	15	12	3	4	4	17	14
0	3	3	15	15	5	7	5	12	13	1	5	4	20	19
1	3	3	36	36	7	7	3	11	9	2	5	4	18	17
2	3	3	20	18	1	8	3	11	13	3	5	4	18	16
3	3	3	35	31	4	8	3	16	16	0	6	4	33	34
1	4	3	10	11	0	9	3	10	13	4	6	4	25	23
3	4	3	18	17	1	9	3	17	19	6	6	4	7	10
4	4	3	12	11	2	9	5	9	9	1	7	4	12	14
0	5	3	11	12	3	9	3	18	18	2	7	4	14	13
2	5	3	14	12	1	1	4	20	20	3	7	4	19	19
4	5	3	20	19	0	2	4	30	32	5	7	4	9	11
5	5	3	6	5	1	2	4	3	2	2	8	4	14	14
1	6	3	17	16	2	2	4	24	23					

4.2.1.1. Strukturbeschreibung der Phase $(B_{12})_4B_2Ti_{1.87}$

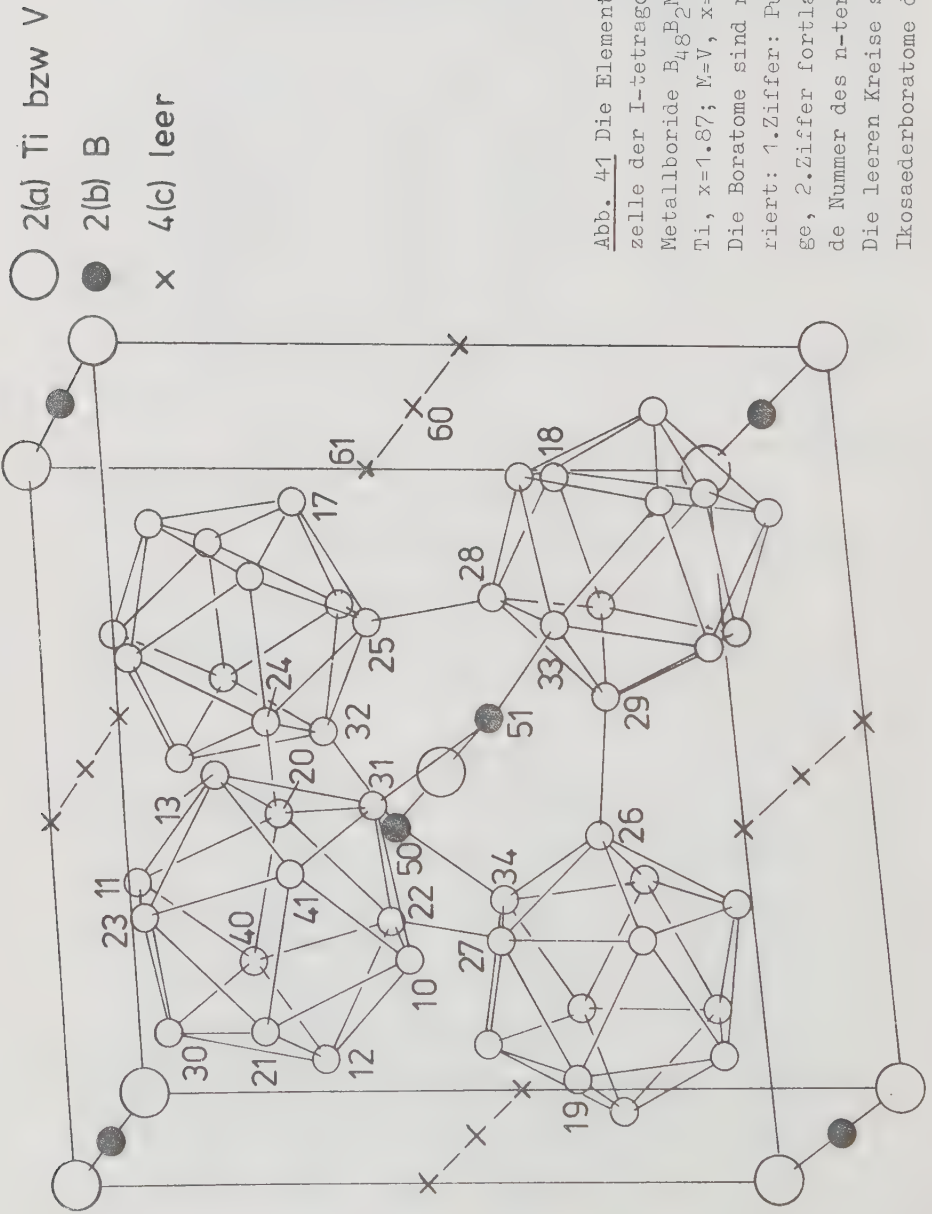
Abbildung 41 zeigt die Elementarzelle der Phase $(B_{12})_4B_2Ti_{1.87}$ in räumlicher Darstellung.

Die Elementarzelle enthält vier verzerrte Ikosaeder B_{12} in verzerrt tetraedrischer Anordnung. Abbildung 42 zeigt eines der Ikosaeder mit eingezeichneten Bindungslängen.

Die intraikosaedrischen B-B-Bindungen schwanken zwischen 1.772 Å und 1.987 Å. Die mittlere intraikosaedrische B-B-Bindungslänge beträgt 1.816 Å. Zum Vergleich:

$(B_{12})_4B_2N_2$: 1.801 Å, $(B_{12})_4B_2C_2$: 1.806 Å (47), AlB_{12} : 1.810 Å (104). Die maximale Abweichung vom Mittelwert, 0.162 Å, tritt zweimal pro Ikosaeder in der Phase

$(B_{12})_4B_2Ti_{1.87}$ auf. Eine ähnlich große Abweichung wurde im ThB_{66} (59) beobachtet. Tabelle 8 zeigt die intraikosaedrischen B-B-Abstände und ihre Häufigkeit pro Ikosaeder.



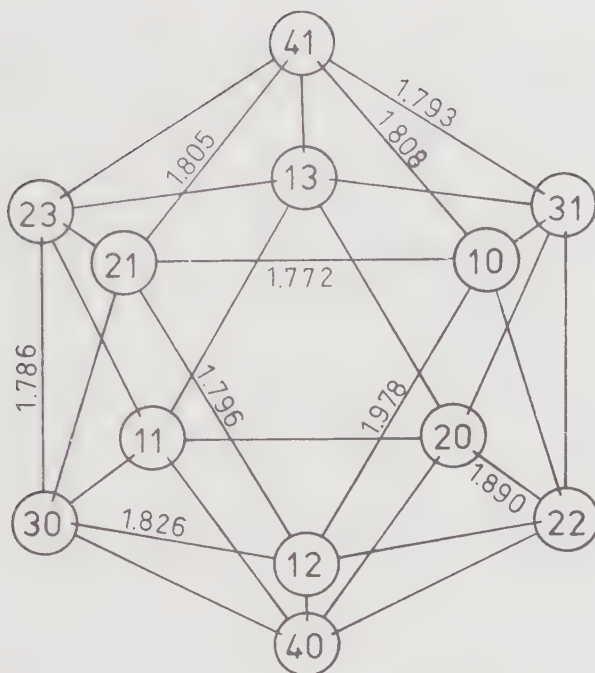


Abb. 42 Ikosaeder der Phase $(B_{12})_4B_2Ti_{1.87}$ mit eingezeichneten Bindungslängen. Die Nummerierung der Boratome ist analog Abb. 41.

Tabelle 8 Die intraikosaedrischen B-B-Bindungen mit Standardabweichungen bezogen auf die letzte Stelle und der Häufigkeit pro Ikosaeder. Indizierung der Boratome wie in Abb. 41 bzw Abb. 42.

Boratome	Bindungslänge Å	Häufigkeit	Boratome	Bindungslänge Å	Häufigkeit
11 - 13	1.978(15)	2	21 - 23	1.890(15)	2
10 - 21	1.772(12)	4	22 - 31	1.786(16)	4
11 - 23	1.796(14)	4	23 - 41	1.805(13)	4
10 - 31	1.826(9)	4	31 - 41	1.793(13)	2
10 - 41	1.808(12)	4			

Eine ausführlichere Diskussion der intraikosaedrischen B-B-Bindungslängen erfolgt im Zusammenhang mit Überlegungen zur elektronischen Struktur der Phase im Abschnitt 4.2.1.2.

Die Punktlage 2(a), im Zentrum des aus 4 Ikosaedern gebildeten verzerrten Tetraeders, ist von Titanatomen statistisch zu 93.5% besetzt. Ein Titanatom befindet sich im Zentrum eines Polyeders, das aus 14 Boratomen gebildet wird. Die Abbildungen 43 und 44 zeigen das Polyeder in verschiedenen Projektionen. Die Abstände und wichtigsten Winkel zur Beschreibung des Polyeders sind in Tabelle 9 aufgeführt. In diesem Polyeder bilden die 8 nächsten Boratome (20,22,27,26,29,28,25,24) einen gewellten Ring, ähnlich dem Cyclooctatetraen-Ring. Beidseits des Ringes, in Richtung der "Ringnormalen" sitzt ein Boratom (50,51), das die Mitte je einer aus 3 Boratomen gebildeten Brücke darstellt. Die beiden Brücken (32-50-34 und 31-51-33) sind um 90° gegeneinander verdreht. Die Bor-Titan-Abstände (2.255 Å, 2.502 Å, 2.536 Å) sind mit denen im TiB (68) (2.34, 2.36, 2.37, 2.40, 2.54 Å) vergleichbar.

Tabelle 9 Beschreibung der Punktlage 2(a), auf der sich die Titanatome befinden. Indizierung der Boratome wie in Abb. 41. Die jeweiligen Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Titan-Bor-Abstände:

	Å	Häufigkeit
Ti - 20	2.255(7)	8
Ti - 31	2.502(13)	4
Ti - 50	2.536(10)	2

Wichtigste Winkel am zentralen Titanatom und ihre Häufigkeit:

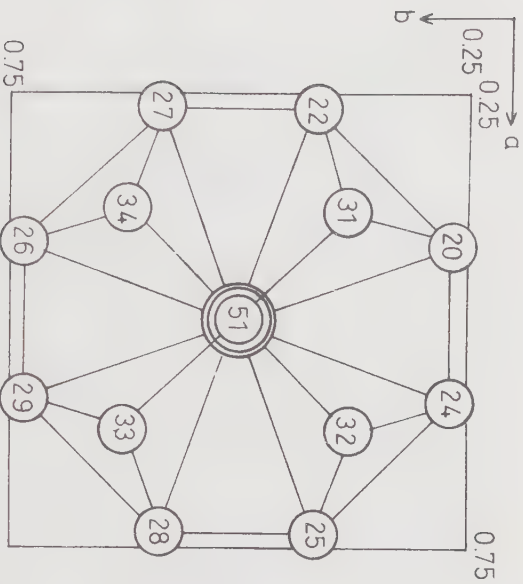


Abb. 43 Das B_{14} -Polyeder, in dessen

Zentrum sich das Metallatom befindet, projiziert auf die ab-Ebene

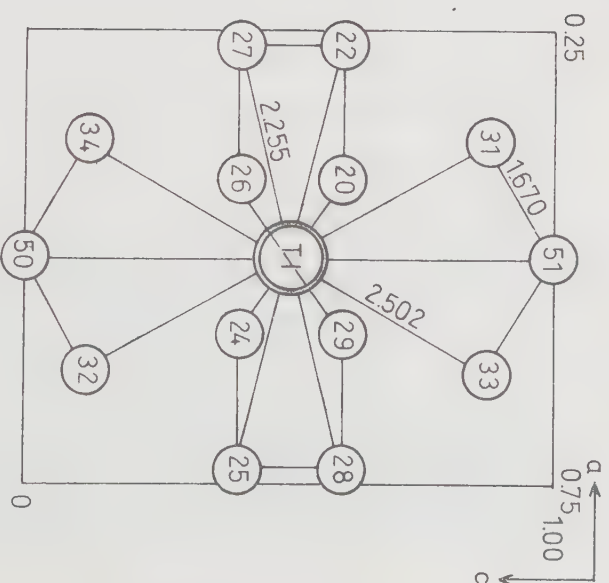


Abb. 44 Das B_{14} -Polyeder, mit zen-

tralem Metallatom, projiziert auf die ac-Ebene.

Fortsetzung von Tabelle 9:

Wichtigste Winkel am zentralen Titanatom und ihre Häufigkeit (H):

	Winkel(°)	H		Winkel(°)	H
20 - Ti - 22	49.5(4)	4	25 - Ti - 27	154.5(5)	4
20 - Ti - 27	92.8(1)	8	25 - Ti - 32	43.7(4)	8
20 - Ti - 32	84.8(3)	8	25 - Ti - 50	102.8(3)	4
20 - Ti - 50	77.3(2)	4	26 - Ti - 32	112.3(4)	8
20 - Ti - 51	102.8(3)	4	32 - Ti - 50	38.7(3)	4
22 - Ti - 27	46.4(4)	4	32 - Ti - 51	141.3(5)	4
22 - Ti - 32	115.7(5)	8	25 - Ti - 51	77.3(2)	4
24 - Ti - 27	123.5(4)	4			

Winkel, die den aus 8 Boratomen gebildeten Ring beschreiben und ihre Häufigkeit (H):

	Winkel(°)	H
Ti - 24 - 20	66.8(4)	8
Ti - 20 - 22	65.2(4)	8
22 - 20 - 24	125.9(4)	8

Die Einzelboratome (50,51) auf der Punktlage 2(b) haben vier nächste Bornachbarn im Abstand von 1.670 Å und zwei nächste Titanatome im Abstand von 2.536 Å. Die Boratome allein bilden ein verzerrtes Tetraeder. Abstände und Winkel sind in Tabelle 10 angegeben.

Tabelle 10: Beschreibung der Punktlage 2(b), auf der sich die Einzelboratome befinden. Die Standardabweichungen, bezogen auf die letzte Stelle, sind in Klammern angeführt. Indizierung der Boratome wie in Abb. 41. Häufigkeit = H.

Abstände:

Winkel:

	Å	H		(°)	H
32 - 50	1.670(13)	4	31 - 50 - 32	86.0(4)	4
Ti - 50	2.536(0)	2	31 - 50 - 33	137.6(5)	2

Die Lücken mit Zentrum 4(c) (siehe auch Abb. 14) enthalten keine nennenswerte Elektronendichte. Unweit dieses Zentrums der Lücke, Punktlage 8(i), konnten im $(B_{12})_4B_2N_{1.81}$ knapp 2 Boratome nachgewiesen werden. Beim $(B_{12})_4B_2C_2$ verteilen sich die beiden Einzelboratome statistisch auf 2 achtzählige Punktlagen, 8(i) und 8(h), die beide durch Symmetrieeberniedrigung aus 4(c) entstehen, und die Punktlage 2(a). Details siehe (47).

Im Rahmen der Verfeinerung des Modells der Phase $(B_{12})_4B_2Ti_{1.87}$ wurde erfolglos versucht Elektronendichte in der Lücke um 4(c) anzunehmen. Die Bindungslängen eines fiktiven Boratoms 60 auf 4(c) und die Winkel an diesem Boratom sind in Tabelle 11 zusammengefaßt. Die vier nächsten Boratome ($1.756 \text{ \AA}$) bilden ein etwas größeres und stärker verzerrtes Tetraeder, als das um die tatsächlich besetzte Punktlage 2(b). Allerdings sollten räumliche Gründe allein die Besetzung dieser Lücke nicht verhindern. Entscheidender sollte das Fehlen von Titanatomen in unmittelbarer Nachbarschaft zur Stabilisierung dieser Boratome sein.

Tabelle 11: Beschreibung der leeren Punktlage 4(c), auf der ein fiktives Boratom 60 angenommen wird. Indizierung der Boratome wie in Abb. 41. Standardabweichungen, bezogen auf die letzte Stelle sind in Klammern angegeben. H = Häufigkeit.

Abstände:

Winkel:

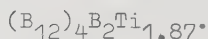
	$\text{\AA}$	H		($^\circ$)	H
60 - 12	1.756	4	12 - 60 - 17	129.0(7)	2
60 - 22	2.505	4	12 - 60 - 18	150.9(8)	2
60 - 61	2.536	2	12 - 60 - 19	59.8(4)	2

Fortsetzung Tabelle 11:

weitere Winkel:

	(°)	H
22 - 60 - 25	146.0(8)	2
22 - 60 - 27	41.6(4)	2
22 - 60 - 28	117.1(9)	2

4.2.1.2. Überlegungen zur elektronischen Struktur der Phase



Während H.C. Longuett-Higgins und V. Roberts (12) die Existenz eines $B_{48}B_2$ mit der von J.L. Hoard (7) vorgeschlagenen Struktur deshalb ablehnten, weil ihrer Theorie nach in einer solchen Struktur ein Elektronendefizit von 10 Elektronen/Elementarzelle zu erwarten wäre, konnten W.N. Lipscomb und D. Britton (17) zeigen, daß durch unhybridisiert angenommene Einzelboratome in 2(b) ein deutlich geringeres Elektronendefizit (maximal 6 Elektronen) berechnet werden kann. Allerdings mußten die Autoren einräumen, daß eine völlige Stabilisierung erst durch zusätzliche Elektronendichte in der Elementarzelle erfolgen kann. Unklar blieb bei all diesen Überlegungen, ob tatsächlich in der Punktlage 2(b) Boratome befindlich sein können. Dotierungsversuche mit C oder N in unserem Arbeitskreis zeigten die eindeutige Präferenz von C und N gegenüber Bor bei der Besetzung dieser Lücke.

Unsere Überlegung war jetzt, ein Dotierungs- und Induzierungsmittel für das I-tetragonale Gitter anzuwenden, das zu groß für die Lücken 2(b) wäre. Anschließend war festzustellen, ob unter diesen Bedingungen trotzdem Elek-

tronendichte in 2(b) nachweisbar wäre. Nachdem dies der Fall war und Verunreinigungen ausgeschlossen werden konnten, blieb nur noch Bor für die Besetzung dieser Lücken übrig.

Von allen Nichtmetallatompeaks in der Fourier-Synthese sind die der Punktlage 2(b) am höchsten. Es befinden sich hier ca. 5.9 Elektronen pro Platz. Das bedeutet, daß sich die Phase dann stabilisiert, wenn pro Platz der Punktlage 2(b) nahezu 4 Elektronen für externe Bindungen zur Verfügung stehen. D. h. das System macht aus dem Einzel-Boratom ein Kohlenstoffanalogon. Die Elektronendichte hierfür stammt vom Metallatom Titan. Beim Titanatom wird eine geringere Elektronenzahl beobachtet, als der durch least-squares-Verfeinerung optimierten Lagebesetzungszahl entspricht.

Von erheblichem Interesse ist nun die Verteilung der Elektronen zwischen Titan und Einzel-Boratom. Für diesen Elektronentransfer sind zwei Möglichkeiten denkbar: 1. ein direkter Elektronentransfer vom Titanatom zum Einzelboratom und 2. ein Elektronentransfer vom Titanatom über beispielsweise die Ikosaeder-Boratome 20,31 zum Einzel-Boratom 51. Ein Studium der intraikosaedrischen Bindungslängen gibt Hinweise auf eine Dominanz der 2. Möglichkeit, ohne die 1. völlig auszuschließen. In Abbildung 42⁺ sind die Bindungslängen in einem Ikosaeder der Phase $(B_{12})_4B_2Ti_{1.87}$ eingezeichnet. Tabelle 12 stellt die interessierenden Bindungslängen zusammen und vergleicht sie mit den entsprechenden Bindungslängen von Hoards $B_{48}B_2$ (7) und von $(B_{12})_4B_2O_2$ (123).

⁺Seite 109

Tabelle 12 Die Bindungslängen der Boratome 20 (Indizierung wie in Abb. 41) zu ihren Nachbar-Boratomen in den Phasen $B_{48}B_2Ti_{1.87}$, $B_{48}B_2C_2$ und $B_{48}B_2$.

Atome	Bindungsabstand in Å			Art der Bindung
	$B_{50}Ti_{1.87}$	$B_{50}C_2$	$B_{48}B_2$	
20 - 31	1.786	1.781	1.785	intraikosaedrisch
20 - 11	1.772	1.814	1.800	"
20 - 13	1.796	1.816	1.812	"
20 - 22	1.890	1.800	1.813	"
20 - 40	1.805	1.758	1.786	"
20 - 24	1.777	1.668	1.658	interikosaedrisch

Durch einen Elektronenshift vom Titan zum Ikosaeder sollten bestimmte Bindungen im Ikosaeder kürzer werden. Boratom 20 sei das hier exemplarisch behandelte Nachbaratom zu einem Titanatom. Diese Boratom erhalte (partiell) zusätzliche Elektronen. Ein Hauptteil wandert über das Boratom 31 zu dem Boratom, das das größte Defizit an Elektronen hat, zum Einzelboratom 51. Ein Rest dieser zusätzlichen Elektronen verbleibt am Boratom 20 und wird zu anderen Nachbaratomen weitergeleitet. Eine Folge davon, ist eine Verkürzung einiger B-B-Abstände, die vom Boratom 20 ausgehen.

Die über der Durchschnittlänge von 1.816 Å liegenden Bindungsabstände im Ikosaeder gehen mit Ausnahme des Abstandes 20 - 22 von den Endpunkten der besonders kurzen intraikosaedrischen Abstände aus. Die spezielle Stabilisierung der Boratome 20 und 22 als nächste Nachbarn des Titanatoms erlaubt offensichtlich eine weitgehende Lockerung des intraikosaedrischen Abstandes auf 1.890 Å. In ähnlicher Weise läßt sich der zweimal pro Ikosaeder auf-

tretende extrem lange Abstand von 1.978 Å (Boratome 10 - 12 und 13 - 11) erklären. Diese vier Boratome sind gleichzeitig am kürzesten (1.772 Å) an vier weitere Boratome (20,21,22,23) gebunden. Damit ist eine bessere Stabilisierung erreicht, als durch eine Gleichartigkeit der Bindungslängen. Zusammenfassend ergibt sich, daß Veränderungen der intraikosaedrischen B-B-Abstände beobachtet werden, die eine Dominanz des Elektronentransfers über die Ikosaeder wahrscheinlicher machen, als einen direkten Elektronentransfer längs der Bor-Titan-Kette.

Von Interesse wäre eine direkte Messung der Elektronenstruktur eines Metallatoms im I-tetragonalen Gitter durch Mößbauerspektroskopie. Eisen, das prinzipiell einbaubar wäre, bietet sich hier an. J.D. Cooper et al (105) konnten mittels Mößbauerspektroskopie nachweisen, daß im FeB (das isostrukturelle TiB ist in Abschnitt 2.3.7. näher beschrieben) der Elektronenshift vom Bor zum Eisen erfolgt und nicht in umgekehrter Richtung, wie L. Pauling (106,107) vorschlug.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das entscheidende Strukturelement der neuen Bor-Titan-Phase die linearen Bor-Titan-Ketten darstellen. Die Frage der Anisotropie des elektrischen Widerstandes, sowie die Beeinflussung der Halbleitereigenschaften des dotierten Bor-Kristalls wären von erheblichem Interesse. Die hier angeschnittenen Fragen überschreiten allerdings den Rahmen dieser Arbeit.

4.2.2. Strukturbestimmung der Phase $(B_{12})_4B_2V_{1.53}$

Ein nichtverzwillingter Kristall mit der experimentell bestimmten Dichte von $2.600 \pm 0.005 \text{ gcm}^{-3}$ diente zur Röntgenstrukturanalyse bei $20^\circ \pm 2^\circ$. Weissenberg-Aufnahmen $hk0 - hk4$ mit c als Drehachse und eine $Ok1$ -Aufnahme mit a als Drehachse wurden mit Ni-gefilterter Cu-K -Strahlung hergestellt. Mit NaCl geeichte Weissenbergaufnahmen $hk0$ und $Ok1$ dienten zur Bestimmung der Zellachsen. Die tetragonale Elementarzelle wird durch folgende Daten beschrieben:

$$\begin{array}{ll} a = 8.824 \pm 0.009 \text{ \AA} & \rho_{\text{exp}} = 2.600 \pm 0.005 \text{ gcm}^{-3} \\ c = 5.072 \pm 0.012 \text{ \AA} & \rho_{\text{calc}} = 2.603 \pm 0.011 \text{ gcm}^{-3} \\ V = 394.9 \pm 1.7 \text{ \AA}^3 & \text{Raumgruppe: } P4_2/nm \end{array}$$

Der auf der Basis von 145 unabhängigen Reflexen berechnete konventionelle R-Wert beträgt 6.46%.

Die Struktur ist analog der neuen B-Ti-Struktur.

4.2.2.1. Strukturbeschreibung der Phase $(B_{12})_4B_2V_{1.53}$

Vanadium besetzt zu 76.5% statistisch die Punktlage 2(a) und ist von einem aus 14 Boratomen gebildeten Polymer umgeben.

Die Einzelboratome besetzen die Punktlage 2(b) und befinden sich im Zentrum eines verzerrten Tetraeders, der aus Ikosaeder-Boratomen gebildet wird. Jedes Vanadiumatom ist von zwei Einzel-Boratomen umgeben (und umgekehrt), so, daß lineare B-V-B-V-Ketten parallel zur c -Achse der Elementarzelle entstehen.

Die Tabellen 13 und 14 charakterisieren die Phase $(B_{12})_4B_2V_{1.53}$ durch die Parameter, Lagebesetzungszahl und

Tabelle 12 Endgültige Parameter der Phase $(B_{12})_4P_2V_{1.53}$ mit Standardabweichungen, bezogen auf die letzte Stelle. Zum Vergleich $(B_{12})_4P_2Ti_{1.87}$.

Atom	x		y		z	
	$B_{50}V_{1.53}$	$B_{50}Ti_{1.87}$	$B_{50}V_{1.53}$	$B_{50}Ti_{1.87}$	$B_{50}V_{1.53}$	$B_{50}Ti_{1.87}$
V, Ti	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)
B(1)	0.3280(7)	0.3276(7)	0.0876(8)	0.0858(7)	0.4116(14)	0.4131(15)
B(2)	0.2368(8)	0.2347(8)	0.0844(7)	0.0834(8)	0.0928(16)	0.0981(19)
B(3)	0.1233(9)	0.1253(10)	0.1233(9)	0.1253(10)	0.3869(22)	0.3850(28)
B(4)	0.2470(7)	0.2433(8)	0.2470(7)	0.2433(8)	0.5851(25)	0.5866(29)
B(5)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.5000(0)	0.5000(0)

Tabelle 14 Lagebesetzungszahlen und isotrope Temperaturfaktoren, mit jeweiligen Standardabweichungen in Klammern, bezogen auf die letzte Stelle, der Phase $(B_{12})_4P_2V_{1.53}$. Zum Vergleich $(B_{12})_4P_2Ti_{1.87}$.

Atom	Lagebesetzungszahl		isotroper Temperaturfaktor B	
	$B_{50}V_{1.53}$	$B_{50}Ti_{1.87}$	$B_{50}V_{1.53}$	$B_{50}Ti_{1.87}$
V, Ti	0.096(5)	0.117(5)	0.54(18)	0.55(18)
B(1)	1.000(20)	1.000(22)	0.80(23)	0.60(20)
B(2)	1.000(24)	1.000(23)	1.18(24)	1.26(23)
B(3)	0.500(18)	0.500(18)	1.42(35)	1.87(42)
B(4)	0.500(15)	0.500(11)	0.86(29)	0.95(29)
B(5)	0.125(12)	0.125(12)	1.74(43)	1.65(46)

die isotropen Temperaturfaktoren. Zum Vergleich sind in den folgenden Tabellen 13 - 15 die jeweiligen Werte der Phase $(B_{12})_4B_2Ti_{1.87}$ angegeben. Tabelle 15 stellt die intra- und interikosaedrischen B-B-Bindungen beider Phasen gegenüber. Tabelle 16 beschreibt das B_{14} -Polyeder der Bor-Vanadium-Phase. Tabelle 17 charakterisiert die tetraedrische Lücke 2(b), in der sich die Einzelboratome befinden. Tabelle 18 beschreibt die leere Punktlage 4(c). Für Vergleichszwecke siehe Tabellen 9 - 11.

Tabelle 15 Die intra- und interikosaedrischen B-B-Bindungen der Phase $(B_{12})_4B_2V_{1.53}$. Zum Vergleich $(B_{12})_4B_2Ti_{1.87}$. Nummerierung der Atome wie in Abbildung 41. Standardabweichungen in Klammern, bezogen auf die letzte Stelle, H = Häufigkeit der Bindung pro Ikosaeder.

Boratome	Bindungslängen in Å		H
	$(B_{12})_4B_2V_{1.53}$	$(B_{12})_4B_2Ti_{1.87}$	
11 - 13	1.949(14)	1.978(15)	2
10 - 21	1.732(10)	1.772(12)	4
11 - 23	1.806(12)	1.796(14)	4
10 - 31	1.838(10)	1.826(9)	4
10 - 41	1.807(9)	1.808(12)	4
21 - 23	1.902(13)	1.890(15)	2
22 - 31	1.829(13)	1.786(16)	4
23 - 41	1.746(12)	1.805(13)	4
31 - 41	1.842(15)	1.793(13)	2
interikosaedrische B-B-Bindungen:			
1 - 1'	1.786(13)	1.750(12)	4
2 - 2'	1.762(14)	1.777(13)	4
3 - 3'	1.642(11)	1.670(13)	2
4 - 4'	1.674(15)	1.661(15)	2

Der Mittelwert der intraikosaedrischen B-B-Bindungen beträgt 1.814 Å ($(B_{12})_4B_2V_{1.53}$) und 1.816 Å ($(B_{12})_4B_2Ti_{1.87}$).

Tabelle 16 Beschreibung der Punktlage 2(a), auf der sich Vanadiumatome befinden. Indizierung der Boratome wie in Abb. 41. Standardabweichungen in Klammern, H = Häufigkeit.

Vanadium-Bor-Abstände:

	$\bar{A}$	H
V - 20	2.268(8)	8
V - 31	2.499(13)	4
V - 50	2.536(0)	2

wichtigste Winkel am zentralen Vanadiumatom und ihre Häufigkeit:

	Winkel($^{\circ}$)	H		Winkel($^{\circ}$)	H
20 - V - 22	49.6(4)	4	24 - V - 27	124.2(3)	4
20 - V - 27	92.5(2)	8	25 - V - 27	156.0(6)	4
20 - V - 50	78.0(2)	8	25 - V - 32	44.9(4)	8
20 - V - 51	102.0(3)	8	32 - V - 51	141.9(4)	4
22 - V - 27	45.7(4)	4	32 - V - 50	38.1(3)	4

Winkel, die den aus 8 Boratomen gebildeten Ring charakterisieren und ihre Häufigkeit:

	Winkel($^{\circ}$)	H
V - 24 - 20	67.2(4)	8
V - 20 - 22	65.2(4)	8
22 - 20 - 24	126.7(6)	8

Tabelle 17 Beschreibung der Punktlage 2(b), auf der sich die Einzel-Boratome befinden. Indizierung der Boratome wie in Abb. 41. Standardabweichungen in Klammern. Häufigkeit = H.

Abstände:

	$\bar{A}$	H
32 - 50	1.642(11)	4
V - 50	2.536(0)	2

Winkel:

	Winkel($^{\circ}$)	H
31 - 50 - 32	97.0(7)	4
31 - 50 - 33	139.1(1)	2

Tabelle 18 Beschreibung der leeren Punktlage 4(c), auf der sich ein fiktives Boratom 60 befindet. Indizierung der Boratome wie in Abb. 41. Standardabweichungen, bezogen auf die letzte Stelle in Klammern. H = Häufigkeit.

Abstände:			Winkel:		
	$\bar{A}$	H		Winkel($^{\circ}$)	H
60 - 12	1.761(10)	4	12 - 60 - 17	128.0(7)	2
60 - 22	2.484(14)	4	12 - 60 - 18	150.5(8)	2
60 - 61	2.536(0)	2	12 - 60 - 19	60.9(4)	2
			22 - 60 - 25	148.4(8)	2
			22 - 60 - 28	153.6(9)	2
			22 - 60 - 27	41.6(4)	2

Tabelle 19 Beobachtete (FO) und berechnete (FC) Struktur-
faktoren der Phase $(B_{12})_4 B_2 V_{1.53}$. Der R-Wert
ist 6.46%.

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	1	0	33	34	0	3	1	9	9	2	3	2	9	8
0	2	0	11	12	1	3	1	29	33	3	3	2	23	22
2	2	0	18	21	2	3	1	8	8	0	4	2	24	24
1	3	0	34	35	3	3	1	21	23	1	4	2	10	8
3	3	0	31	33	1	4	1	38	38	2	4	2	20	21
0	4	0	16	17	3	4	1	15	18	3	4	2	24	23
2	4	0	25	27	0	5	1	36	37	4	4	2	23	24
4	4	0	41	42	2	5	1	25	26	1	5	2	20	20
1	5	0	19	18	4	5	1	13	12	2	5	2	31	30
3	5	0	19	19	1	6	1	11	8	3	5	2	10	10
5	5	0	29	30	3	6	1	23	24	5	5	2	15	20
0	6	0	16	18	5	6	1	16	16	0	6	2	15	4
2	6	0	53	53	2	7	1	11	13	1	6	2	16	14
6	6	0	23	22	4	7	1	10	9	2	6	2	16	31
1	7	0	17	18	6	7	1	21	20	3	6	2	10	13
5	7	0	21	19	1	8	1	15	15	4	6	2	10	8
7	7	0	27	27	3	8	1	19	18	6	6	2	17	16
0	8	0	28	28	4	8	1	10	9	1	7	2	15	15
2	8	0	13	12	1	9	1	10	11	2	7	2	14	14
4	8	0	11	13	2	9	1	10	10	3	7	2	13	12
8	8	0	20	23	3	9	1	13	14	4	7	2	5	5
1	9	0	29	31	4	9	1	13	15	5	7	2	18	17
3	9	0	11	10	1	10	1	8	9	6	7	2	9	8
0	10	0	9	8	2	10	1	13	13	7	7	2	16	17
2	10	0	9	10	0	11	1	10	12	0	8	2	17	17
4	10	0	10	8	1	1	2	13	13	2	8	2	13	12
0	1	1	17	18	0	2	2	11	14	3	8	2	9	9
1	1	1	22	25	2	2	2	23	24	4	8	2	16	16
1	2	1	16	18	1	3	2	29	29	5	8	2	13	13

Fortsetzung Tabelle 19:

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
6	3	2	3	3	4	4	3	11	11	0	2	4	28	28
7	8	2	9	11	0	5	3	10	8	1	2	4	3	3
1	9	2	19	18	2	5	3	9	10	2	2	4	22	21
2	9	2	6	5	4	5	3	18	18	1	3	4	17	17
3	9	2	12	12	5	5	3	5	5	3	3	4	11	12
4	9	2	17	15	1	6	3	14	14	0	4	4	23	23
5	9	2	6	5	3	6	3	10	10	2	4	4	14	14
1	10	2	8	6	5	6	3	10	9	3	4	4	16	14
3	10	2	5	4	6	6	3	6	6	1	5	4	19	18
4	10	2	9	9	0	7	3	13	15	2	5	4	17	16
0	1	3	18	20	2	7	3	12	10	3	5	4	13	14
1	1	3	18	19	5	7	3	11	13	0	6	4	31	31
1	2	3	14	17	7	7	3	10	9	4	6	4	23	20
2	2	3	6	6	1	8	3	10	11	6	6	4	7	8
0	3	3	12	11	4	8	3	15	14	2	7	4	13	14
1	3	3	38	36	0	9	3	12	12	3	7	4	18	18
2	3	3	14	15	1	9	3	18	19	5	7	4	8	10
3	3	3	32	32	2	9	3	9	8	2	8	4	13	12
1	4	3	7	7	3	9	3	23	21					
3	4	3	15	16	1	1	4	19	17					

Die Abbildungen 42 a und 42 b zeigen Raster-Elektronenmikroskopaufnahmen von Kristallen der Phasen $B_{50}V_x$ und $B_{50}Ti_x$.

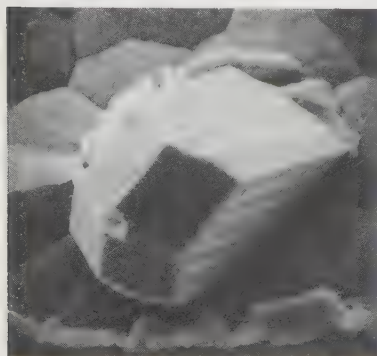


Abb. 42a Einkristall der Phase $B_{50}V_x$ (Versuch 23). Bildfeld ca. 0.38×0.38 mm. Vergrößerung ca. 195x.

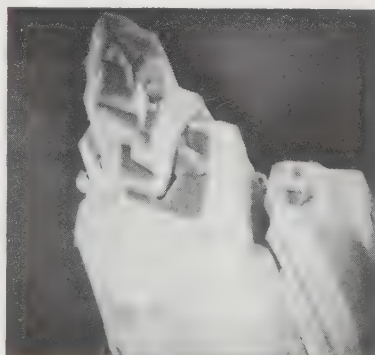


Abb. 42b Zwillingskristall (Zwillingswinkel $36^\circ 52'$) der Phase $B_{50}Ti_x$ (Versuch 17). Bildfeld 0.38×0.38 mm. Vergrößerung ca. 195x.

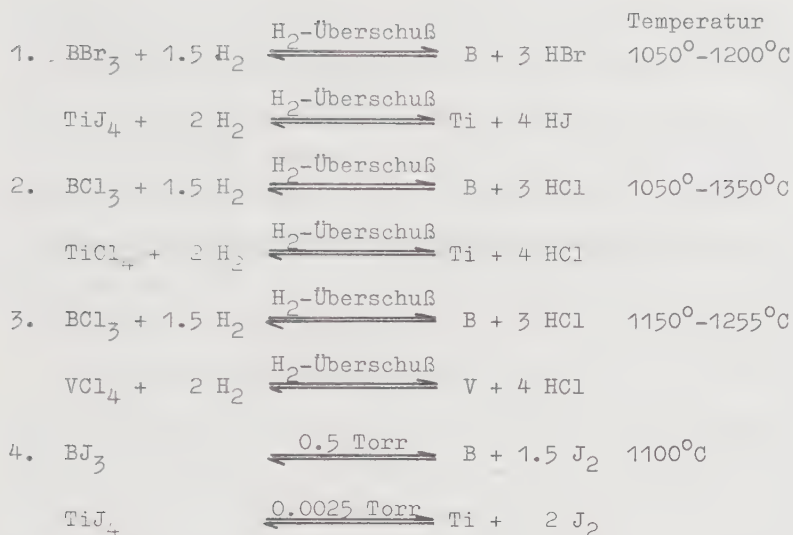
4.3. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Ziel der vorliegenden Arbeit war die reproduzierbare Darstellung von bislang unbekannten Metallboriden mit I-tetragonaler Borstruktur aus der Gasphase und die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse dieser neuen Phasen.

Aus Gründen der bequemen experimentellen Handhabung der leichtverdampfbaren Metalltetrahalogenide der Metalle Titan und Vanadium wurde die Dotierung mit diesen Metallen durchgeführt. Die Metalle Titan (Metallradius $1.45 \text{ \AA}$ bei Koordinationszahl 12 (124)) und Vanadium (Metallradius $1.36 \text{ \AA}$ bei Koordinationszahl 12 (124)) zeigten zusammen mit Bor (tetraedrischer Kovalenzradius $0.81 \text{ \AA}$ (124)) ein völlig anderes Dotierungsverhalten, als die kleinen Dotierungsatome Kohlenstoff (tetraedrischer Kovalenzradius $0.77 \text{ \AA}$ (124)) und Stickstoff (tetraedrischer Kovalenzradius $0.70 \text{ \AA}$ (124)) zusammen mit Bor. Studiert wurde die synchrone Pyrolyse eines Borhalogenids mit einem Metallhalogenid im Wasserstoffstrom.

Als Substrat fand röntgenamorphes BN, das durch thermische Zersetzung von 2.4.6.-Trichlorborazol erzeugt wurde, Verwendung. Abgeschieden wurde das BN auf Graphitscheibchen und -zylindern. BN war das einzige bekannte und ausprobierte Substratmaterial (91) von dem sicher war, daß es im Temperaturbereich von $1000-1600^{\circ}\text{C}$ eine zuverlässige Diffusionsbarriere gegen Kohlenstoff darstellte, wenn Borhalogenide im Wasserstoffstrom pyrolysiert wurden.

Folgende Systeme wurden zur Abscheidung binärer Bor-Metall-Phasen benutzt:



Das letzte System erwies sich als ungeeignet, da Gasentladungen nicht vermeidbar waren. Zusätzlich wurden Vorversuche mit den Einzelkomponenten BBr_3 , BCl_3 und TiCl_4 durchgeführt.

Bei der Reduktion von Borhalogeniden mit Halbleiterqualität (99.95-99.999%) mit 99.99%igem Wasserstoff konnte unter sauberen Versuchsbedingungen bei Substrattemperaturen zwischen 1050° und 1250°C und Wasserstoffströmungsgeschwindigkeiten von 1.4 - 4 l/h nur β -rhomboedrisches Bor in verschiedener kristalliner Qualität erhalten werden. Die "I-tetragonale Modifikation" des Bors wurde nicht abgeschieden.

Pyrolyse der Einzelkomponenten

TiCl_4/H_2 -Gemische (TiCl_4 ca. 99.9%ig) greifen bei 1150°C BN an. Es entsteht TiN mit leicht aufgeweitetem Gitter. Eingebautes Bor kann die Ursache der Gitteraufweitung um 3% sein. Eine Kohlenstoffdiffusion in die Ab-

scheidung ist unter diesen Bedingungen nicht auszuschließen. Das dadurch auftretende Problem konnte durch den zeitlich versetzten Pyrolysebeginn der Titankomponente gelöst werden. Die ersten 5-10 min jeder Kopyrolyse wurde nur BCl_3/H_2 zersetzt. Damit ist β -Bor das eigentliche Substrat. Ein Angriff auf die unter dem β -Bor liegende BN-Schicht ließ sich bei dieser Art der Versuchsführung nicht mehr beobachten. Bei Kopyrolysen mit VCl_4 wurde in gleicher Weise verfahren. Mit dieser Vorsichtsmaßnahme - und darum handelt es sich - konnte eine mögliche Verfälschung der Versuchsergebnisse sicher ausgeschlossen werden.

Kopyrolysen

System $\text{BBr}_3/\text{TiJ}_4/\text{H}_2$ bei 1100°C Substrattemperatur und einer Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit von 1.4 - 1.6 l/h: Bei den extremen Molverhältnissen $\text{BBr}_3:\text{TiJ}_4$ von 550:1 bis 310:1 im Synthesegas entstand in reproduzierbarer Weise das I-tetragonale Borgitter mit wechselndem Titangehalt. Die kristallchemische Formulierung der neuen Phase lautet: $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_x$, $x=1.26-1.91$. Der Titangehalt wurde im Falle der unteren Phasengrenze ($x=1.26$) aus der Dichte berechnet, in allen anderen Fällen gravimetrisch bestimmt. Die neue I-tetragonale Bor-Titan-Phase wurde in mikro- bis grobkristalliner Form abgeschieden. Mit einer Ausnahme - Versuch 3 - wurden bei allen Kopyrolysen Nebenprodukte beobachtet. Eine Senkung des Molverhältnisses $\text{BBr}_3:\text{TiJ}_4$ von 470:1 auf 310:1 hat wachsende Mengen TiB_2 als Nebenprodukt zur Folge. Ab einem Molverhältnis von 550:1 bildet sich neben der I-tetragonalen B-Ti-Phase

β -rhomboedrisches Bor. Nach der beobachteten Dichte dieser Abscheidung (2.34 gcm^{-3}), die der Dichte des reinen β -Bor ($2.32\text{-}2.35 \text{ gcm}^{-3}$) gleicht, dürfte Titan nicht in wesentlicher Menge eingebaut sein. Eine weitere Steigerung des Molverhältnisses $\text{BBr}_3\text{:TiJ}_4$ auf 650:1 führt zu ca. 95-100% β -Bor neben 0-5% $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_x$ (röntgenographisch nachgewiesen). Die Mischdichte beider Phasen war 2.36 gcm^{-3} .

Die gravimetrischen Titanbestimmungen der I-tetragonalen B-Ti-Abscheidungen der Versuche 3, 5 und 7 führen zu folgenden analytischen Zusammensetzungen: $\text{B}_{32.7}\text{Ti}$ (Versuch 3), $\text{B}_{26.3}\text{Ti}$ (Versuch 5) und $\text{B}_{29.4}\text{Ti}$ (Versuch 7).

Die beobachteten Dichten der 3 Abscheidungen $2.575\text{-}2.585 \text{ gcm}^{-3}$ (Versuch 3), $2.65\text{-}2.66 \text{ gcm}^{-3}$ (Versuch 5) und $2.61\text{-}2.62 \text{ gcm}^{-3}$ (Versuch 7) stimmen mit den berechneten Dichten sehr gut überein, wenn als allgemeine kristallchemische Formel $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_x$ verwendet wird. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen aller drei Abscheidungen ließen sich auf der Basis einer tetragonalen Elementarzelle mit $a = 8.83 \pm 0.02 \text{ \AA}$ und $c = 5.07 \text{ \AA}$ indizieren. Die kristallchemischen Formulierungen der drei Abscheidungen lauten $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_{1.53}$ (Versuch 3), $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_{1.91}$ (Versuch 5) und $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_{1.70}$.

Im Falle des Versuchs 8 war eine analytische Bestimmung des Ti-Gehaltes der I-tetragonalen Phase nicht möglich, da zu wenig β -Bor-freies Material isolierbar war. Eine Dichtebestimmung der I-tetragonalen Phase führte zu einem Wert von $2.52\text{-}2.53 \text{ gcm}^{-3}$. Daraus ließ sich ein Ti-Gehalt von 10.0 Gew% berechnen. Dies führt zu einer kristallchemischen Formel $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_{1.70}$.
 + ebenfalls $\pm 0.02 \text{ \AA}$

stallchemischen Formulierung $(B_{12})_4B_2Ti_{1.26}$.

Die Aufweitung des I-tetragonalen Gitters in Richtung der a-Achse von $8.75 \text{ \AA}$ ("I-tetragonales Bor") auf $8.83 \text{ \AA}$ wird dem analytisch nachgewiesenen Titaneinbau zugeschrieben.

Eine Folge des Titaneinbaus sind deutliche Veränderungen im Debyeogramm dieser I-tetragonalen B-Ti-Phase relativ zu den Literaturdaten der I-tetragonalen Phasen $B_{48}B_2$, $B_{48}B_2C$, $B_{48}B_2C_2$.

Bei optimalen Molverhältnis $BBr_3:TiJ_4$ für die Bildung der I-tetragonalen B-Ti-Phase wurde in 2 Versuchen die Substrattemperatur verändert.

Eine Substrattemperatur von 1200°C , $1.5 \text{ l H}_2/\text{Stunde}$ und ein Molverhältnis $BBr_3:TiJ_4 = 413:1$ führte zur Abscheidung von TiB_2 und einer borreichen amorphen Phase. Nur die beobachtete Dichte der Abscheidung von $\approx 2.81 \text{ gcm}^{-3}$ (zum Vergleich TiB_2 : 4.50 gcm^{-3}) war ein Hinweis auf das Vorliegen einer borreichen amorphen Phase.

Eine Substrattemperatursenkung auf 1050°C und sonst analogen Bedingungen wie beim vorhergehenden Versuch führt zur ausschließlichen Bildung von grobkristallinem TiB_2 . Es gibt keine Hinweise auf das Vorliegen einer borreichen amorphen Phase.

Die experimentellen Befunde werden wie folgt interpretiert:

1. Entscheidendes Kriterium für die Bildung der I-tetragonalen B-Ti-Phase ist das Verhältnis von Bor- zu Titan-Spezies auf der Substratoberfläche und nicht das eingestellte Molverhältnis $BBr_3:TiJ_4$ im Gasraum. Bei 1100°C

liegt das Gleichgewicht der Reaktion



weitgehend auf der linken Seite. Das Gleichgewicht der Reaktion



weitgehend auf der rechten Seite. Damit stehen relativ wesentlich weniger B-Spezies auf der Substratoberfläche zur Verfügung als der eingestellten Tension des BBr_3 entspricht. Bei Molverhältnissen unter ca. 300:1 genügen die einbaubaren B-Spezies nicht mehr zur Bildung der I-tetragonalen B-Ti-Phase. Es entsteht thermodynamisch stabiles TiB_2 .

2. Eine Verringerung des Angebotes an Ti-Spezies im Gasraum und damit auch auf der Substratoberfläche, also Molverhältnissen über ca. 300:1 bis ca. 550:1 im Gasraum, ermöglicht die Bildung des I-tetragonalen Gitters, in das Titanatome eingebaut werden. Schon ab Molverhältnissen $\text{BBr}_3:\text{TiJ}_4 = 550:1$ bildet sich neben der I-tetragonalen Phase β -Bor. Ab Molverhältnissen von ca. 650:1 entsteht nur noch in verschwindenden Mengen I-tetragonales Titanborid neben β -Bor.

3. Eine Substrattemperatursenkung auf 1050°C bedeutet, daß das Gleichgewicht $\text{BBr}_3 + 1.5 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{B} + 3 \text{HBr}$ noch weiter auf der linken Seite liegt als bei 1100°C . Die Anzahl der einbaubaren B-Spezies ist somit reduziert und genügt nur noch zur Bildung von TiB_2 . Es ist allerdings nicht auszuschließen, daß bei einem höheren Molverhältnis $\text{BBr}_3:\text{TiJ}_4$ als 413:1 die Bildung der I-tetragonalen B-Ti-Phase erzwungen werden kann.

4. Eine Substrattemperaturerhöhung auf 1200°C bedeutet, daß das Gleichgewicht der Reaktion $\text{BBr}_3 + 1.5 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{B} + 3 \text{HBr}$ weiter auf der rechten Seite liegt. Trotzdem kann bei einem Molverhältnis $\text{BBr}_3:\text{TiJ}_4 = 413:1$ die Abscheidung der neuen I-tetragonalen Bor-Titan-Phase nicht beobachtet werden. Es entsteht TiB_2 und eine borreiche röntgenamorphe Phase. Die Mischdichte der Abscheidung von $\approx 2.81 \text{ g cm}^{-3}$ liegt weit von der des reinen TiB_2 ($\rho = 4.50 \text{ g cm}^{-3}$) und weniger weit von der Dichte amorphen Bors ($\rho \approx 2.30 \text{ g cm}^{-3}$) entfernt. Die kinetischen Bedingungen für die Bildung des titanhaltigen I-tetragonalen Borgitters sind beim eingestellten Molverhältnis nicht mehr günstig genug. Im ganzen Temperaturbereich thermodynamisch stabiles TiB_2 scheidet sich ab. Bei der amorphen Phase kann postuliert werden, daß es sich um Vorstufen des β -Bors handelt (55). Bei einem niedrigeren Molverhältnis ist allerdings auch bei 1200°C die Bildung des I-tetragonalen Titanborids zu erwarten.

Das zweite untersuchte System, das zur Bildung der neuen I-tetragonalen B-Ti-Phase führte, war das $\text{BCl}_3/\text{TiCl}_4$ / H_2 -System. Der untersuchte Temperaturbereich hatte die Grenzen 1050°C und 1350°C . Die optimalen Molverhältnisse für die Bildung der I-tetragonalen B-Ti-Phase lagen bei 1150°C zwischen $\text{BCl}_3:\text{TiCl}_4 = 29:1$ und $90:1$. Die Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit betrug $3.0 \pm 0.2 \text{ l/h}$.

Bei einer Substrattemperatur von 1150°C wurde das Molverhältnis $\text{BCl}_3:\text{TiCl}_4$ von 11:1 auf 90:1 erhöht. Die abgeschiedene I-tetragonale Phase hatte einen analytisch bestimmten Titangehalt von 14.4 - 13.5 Gew%. Nur in einem

Fall, Versuch 13, lag zuviel TiB_2 neben der I-tetragonalen B-Ti-Phase vor, um ein sicheres Analysenergebnis zu gewährleisten. Hier wurde der Titangehalt aus der Dichte eines TiB_2 -freien, mikrokristallinen Bruchstückes der I-tetragonalen Phase berechnet. Die kristallchemische Zusammensetzung der I-tetragonalen B-Ti-Phase variiert von $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_{1.91}$ (Molverhältnis $\text{BCl}_3:\text{TiCl}_4 = 11:1$ und $29:1$) bis $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_{1.75}$ (Molverhältnis $\text{BCl}_3:\text{TiCl}_4 = 90:1$).

Das Molverhältnis $\text{BCl}_3:\text{TiCl}_4 = 48:1$ (bei $45:1$ und 1150°C entstand ausschließlich I-tetragonales Titanborid) wurde bei veränderten Substrattemperaturen eingestellt.

Bei 1250°C wird die Abscheidung von TiB_2 neben einem relativ titanarmen I-tetragonalen Titanborid beobachtet. Die beobachtete Dichte der I-tetragonalen Phase betrug $2.56\text{--}2.57\text{ gcm}^{-3}$. Daraus berechnet sich ein Titangehalt von $11.4\text{ Gew}\%$ oder eine kristallchemische Formel $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_{1.46}$. Für eine Analyse konnte nicht genug TiB_2 -freies Material eingesetzt werden. Die kinetischen Voraussetzungen für die Bildung der I-tetragonalen Phase sind bei 1250°C nicht mehr so günstig, wie bei 1150°C , jeweils ein gleiches oder sehr ähnliches Molverhältnis der Komponenten in der Gasphase vorausgesetzt.

Bei 1350°C und einem Molverhältnis $\text{BCl}_3:\text{TiCl}_4 = 48:1$ ist ein Verschwinden der I-tetragonalen Phase zu beobachten. Es entsteht mikrokristallines TiB_2 neben einer amorphen borreichen Phase. Eine weitere Temperaturerhöhung sollte zu einer Kristallisation der amorphen Phase führen.

Mit steigender Temperatur liegt das Zerfallsgleichgewicht der Reaktion $\text{BCl}_3 + 1.5\text{ H}_2 \rightleftharpoons \text{B} + 3\text{ HCl}$ zu-

nehmend auf der rechten Seite. Das bedeutet, daß mit zunehmender Temperatur relativ mehr B-Spezies einbaubar sind. Vorausgesetzt ist bei dieser Argumentation, daß das Gleichgewicht der Reaktion $\text{TiCl}_4 + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ti} + 4 \text{HCl}$ auch bei 1150°C schon deutlich auf der rechten Seite ist. Während bei 1150°C und einem Molverhältnis $\text{BCl}_3:\text{TiCl}_4 = 45:1$ ein kontrollierter Einbau der Titanatome in das I-tetragonale Gitter gewährleistet ist, verläuft bei 1250°C und höherem Borangebot (Molverhältnis 48:1) der Einbau der Titanatome langsamer als der Bau des I-tetragonalen Gitters. Als Folge davon wird in diesem Fall ein titanärmeres Titanborid $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_{1.46}$ gebildet. Neben der I-tetragonalen B-Ti-Phase scheidet sich thermodynamisch stabiles TiB_2 ab.

Bei 1350°C hat sich bei konstantem Molverhältnis im Gasraum das Angebot an B-Spezies weiter erhöht. Ein kontrollierter Titaneinbau mit Stabilisierungseffekt auf das Borgitter ist nicht mehr gegeben. Es entsteht eine borreiche amorphe Phase. Daneben bildet sich thermodynamisch stabiles TiB_2 .

Eine Substrattemperatursenkung auf 1050°C hat zur Folge, daß das Zerfallsgleichgewicht der Reaktion $\text{BCl}_3 + 1.5 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{B} + 3 \text{HCl}$ größtenteils auf der linken Seite liegt. Die Zahl der einbaubaren B-Spezies ist somit gegenüber 1150°C gesenkt. Das Zerfallsgleichgewicht der Reaktion $\text{TiCl}_4 + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ti} + 4 \text{HCl}$ liegt jedoch weiter rechts als das Zerfallsgleichgewicht $\text{BCl}_3 + 1.5 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{B} + 3 \text{HCl}$. Damit stehen auf der Substratoberfläche relativ mehr Ti-Spezies zur Verfügung und TiB_2 entsteht.

Zusammenfassend ergibt sich: Die Systeme $\text{BBr}_3/\text{TiJ}_4/\text{H}_2$ und $\text{BCl}_3/\text{TiCl}_4/\text{H}_2$ können bei einer exakten kinetischen

Kontrolle der Abscheidung dazu gezwungen werden, statt der im gesamten Temperaturbereich thermodynamisch stabilen Phasen TiB_2 und β -rhomboedrisches Bor (bzw. teilweise amorphes Bor) die I-tetragonale Phase $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_x$ zu bilden. Die experimentell beobachtete Phasenbreite reicht von ca. $x=1.26$ bis ca. $x=1.91$. Die untere Phasengrenze ist nicht genau festgelegt, da dann die neue Phase sehr schlecht isolierbar war und keine genauen Analysen möglich waren. Zudem bestand bei dieser Abscheidung der Verdacht, daß auf einer titanreicheren Schicht epitaktisch wesentlich titanärmeres I-tetragonales Titanborid aufgewachsen sein könnte. Zusätzlich war hier die I-tetragonale Phase nicht mehr einkristallin zugänglich und entzog sich somit Röntgenstrukturuntersuchungen. Ob die obere Phasengrenze durch die einsetzende TiB_2 -Bildung bedingt ist, kann nicht exakt nachgewiesen werden. In Versuch 14 gelang die Isolierung zweier Kristalle, die mit einer Dichte von $2.670 \pm 0.005 \text{ gcm}^{-3}$ der berechneten Dichte für ein $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_2$ ($=\text{B}_{25}\text{Ti}$) sehr nahe kommen. Die berechnete Dichte für das I-tetragonale B_{25}Ti beträgt 2.673 gcm^{-3} .

Die geringe Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit von 1.4 - 4 l/h war die entscheidende Voraussetzung für geringe Abscheidungsraten (neben den geringen vorgegebenen Tensionen der Reaktionspartner). Die geringen Abscheidungsraten ermöglichten trotz niedriger Substrattemperatur (größtenteils 1100 und 1150°C) und der damit verbundenen großen Zahl an Kristallkeimen die Bildung von grobkristallinem Material und auch Zwillingskristallen.

Das System $\text{BCl}_3/\text{VCl}_4/\text{H}_2$ wurde zur Abscheidung der I-tetragonalen Phase $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{V}_x$ verwendet. Der untersuchte Temperaturbereich hatte die Grenzen 1150°C und 1255°C . Die Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit betrug in allen Versuchen 3.0 l/h. Es wurden Molverhältnisse $\text{BCl}_3:\text{VCl}_4$ von 72:1 bis 316:1 eingestellt. Die I-tetragonale B-V-Phase konnte bei 1150°C Substrattemperatur bei Molverhältnissen im Gasraum von 200:1 bis 316:1 erhalten werden. Die I-tetragonale B-V-Phase konnte in reproduzierbarer Weise als einzige abgeschiedene Phase bei Molverhältnissen von 250:1 bis 316:1 erhalten werden. Bei einem Molverhältnis von 200:1, also sinkendem Borangebot entsteht neben I-tetragonalem Vanadiumborid VB_2 . Eine noch weitere Senkung des Molverhältnisses $\text{BCl}_3:\text{VCl}_4$ auf 72:1 führt zur Abscheidung von VB_2 und einer borreichen amorphen Phase, die sich über die Mischdichte ($\approx 2.81 \text{ gcm}^{-3}$) bemerkbar macht.

Eine Substrattemperaturerhöhung auf 1200°C , bei einem Molverhältnis $\text{BCl}_3:\text{VCl}_4 = 280:1$ führte zu einer Abscheidung mit der Zusammensetzung $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{V}_{1.75}$.

Bei 1232°C , einem Molverhältnis von 290:1, also noch höherem Borangebot, entsteht das vanadiumärmere Borid $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{V}_{1.54}$.

Ein Vorversuch, Versuch 22, bei 1255°C und einem Molverhältnis $\text{BCl}_3:\text{VCl}_4 = 96:1$ führte zur Abscheidung von VB_2 und einer borreichen amorphen Phase. Die Mischdichte beider Phasen lag bei $\approx 2.81 \text{ gcm}^{-3}$. Das Borangebot ist bei diesen Bedingungen für die Bildung des I-tetragonalen Gitters nicht ausreichend, aber zu hoch um nur VB_2 zu bil-

den. Deshalb scheidet sich auch eine borreiche amorphe Phase ab.

Als Phasengrenzen der I-tetragonalen B-V-Phase $(B_{12})_4B_2V_x$ wurden $x=1.54(1.31)$ und $x=1.88$ bestimmt. Damit ist allerdings nicht gesagt, daß die Phasenbreite nicht noch größer sein kann als angegeben. Versuch 26, bei dem $(B_{12})_4B_2V_{1.31}$ entstand, wurde wiederholt und führte dann zu $(B_{12})_4B_2V_{1.54}$. Vermutlich war bei Versuch 26 anfangs ebenfalls $(B_{12})_4B_2V_{1.54}$ aufgewachsen und anschließend, durch einen Defekt bei der VCl_4/H_2 -Zufuhr, vanadiumärmeres I-tetragonales Vanadiumborid aufgewachsen. Aus diesem Grund wurde auf eine analytische Bestimmung des V-Gehaltes verzichtet, da sie nur einen Durchschnittswert hätte liefern können. Die obere Phasengrenze ist ebenfalls als nicht abschließend fixiert anzusehen. Nachdem es gelungen war, in Versuch 26 a, einen nichtverzwillingten Einkristall zu isolieren, der einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt werden konnte, wurde auf weitere Experimente zur Festlegung der Phasengrenzen verzichtet.

Die experimentelle Dichte der I-tetragonalen B-V-Phase schwankt zwischen 2.55 und 2.68 gcm^{-3} . Der analytische Vanadiumgehalt konnte kolorimetrisch auf 3.0 bis 3.62 Atom% Vanadium festgelegt werden.

Die Einkristallbildung ist um 1150°C optimal, bei 1232°C wurde nur noch grobkristallines Material gebildet.

Strukturbestimmungen

I. $(B_{12})_4B_2Ti_x$

Debyeogramme wurden auf der Basis einer tetragonalen Zelle mit $a=8.83 \text{ \AA}$ und $c=5.07 \text{ \AA}$ indiziert. Möglich war auch eine Indizierung auf der Basis einer tetragonalen Zelle mit $a=19.745 \text{ \AA}$ und $c=5.07 \text{ \AA}$. Erste Untersuchungen an Einkristallen favorisierten die zweite Indizierungsmöglichkeit. Tatsächlich handelt es sich bei allen Kristallen, die die große tetragonale Zelle vortäuschten um Zwillingskristalle, die einen Zwillingswinkel von $36^\circ 52'$ zwischen den a-Achsen der Komponenten aufwiesen und Zwillingskomponenten mit gleichem Gewicht hatten.

Die spezielle Art der Zwillingsbildung konnte aufgeklärt werden, als ein Zwillingskristall mit einem Zwillingswinkel von 28° zwischen a_1 und a_2 isoliert werden konnte. Die Komponenten 1 und 2 hatten verschiedenes Gewicht. Die Reflexe beider Komponenten konnten getrennt werden. Das daraufhin aufgestellte reziproke Gitter war dem der tetragonalen Borcarbide $B_{50}C$ und $B_{50}C_2$ und dem des sog. I-tetragonalen Bor $B_{48}B_2$ sehr ähnlich. Die Indizierung führte zur eindeutig bestimmbaren Raumgruppe $P4_2/nm$, der Raumgruppe des I-tetragonalen Borgitters.

Eine dreidimensionale Patterson-Synthese lieferte die Titanparameter, Punktlage $2(a)(0,0,0$ und $0.50,0.50,0.50)$.

Verfeinerungen der Parameter der Ikosaeder-Boratome, der Lagebesetzungszahlen und der isotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Quadrate lieferten schließlich ein Modell das einen R-Wert von 6.58% aufwies.

Der relativ große Abstand zu 6 der 14 Boratome ($4 \times \text{Ti}-\odot$: $2.502 \text{ \AA}$ und $2 \times \text{Ti}-\bullet$: $2.536 \text{ \AA}$) im Gegensatz zu den 8 nächsten Boratomen ($8 \times \text{Ti}-\bigcirc$: $2.255 \text{ \AA}$), die einen gewellten Ring, ähnlich dem Cyclooctatetraen, bilden, erklärt, warum keine Aufweitung des Gitters in Richtung der c-Achse ($5.072 \pm 0.012 \text{ \AA}$) erfolgt, wenn Titan in das Gitter eingebaut wird. In Richtung der a-Achse erfolgt eine Aufweitung von $8.75 \text{ \AA}$ (B_{48}B_2)(7) auf $8.830 \pm 0.009 \text{ \AA}$. Die Achsen wurden aus Einkristalldaten gewonnen. hk0- und Okl-Weissenberg-Aufnahmen wurden mit NaCl geeicht.

Stark angezweifelt werden müssen in diesem Zusammenhang die a-Achsen der beiden anderen aus der Literatur bekannten 3-d-Nebengruppenelement-Boriden mit I-tetragonaler Struktur: $8.986 \text{ \AA}$ für B_{50}Ni_2 (41) und $9.006 \text{ \AA}$ für B_{50}Zn_2 (42). Beide Atome haben kleinere Metallradien als Titan ($1.45 \text{ \AA}$) und Vanadium ($1.36 \text{ \AA}$) : Nickel ($1.25 \text{ \AA}$) und Zink ($1.33 \text{ \AA}$). Eine so starke Aufweitung des Gitters ist bei der Größe der Lücken 2(a) beim Einbau von Nickel und Zink unnötig und hätte bei dem hier geäußerten Ausmaß der Aufweitung zur Folge, daß die interikosaedrischen B-B-Bindungen so lang würden, daß die Stabilität eines solchen Gitters sehr gering sein müßte. Aus diesem Grunde wäre eine Nacharbeit dieser beiden Veröffentlichungen von Nutzen.

Ähnlich wie bei den Dodeka- und Hexaboriden muß das Borgerüst als sehr starr angenommen werden. Innerhalb der Fehlergrenzen können die Elementarzellvolumina V der beiden neuen Phasen als gleich angenommen werden:

$$V((\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_{1.87}) = 395.5 \pm 1.7 \text{ \AA}^3 \text{ und } V((\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{V}_{1.53}) =$$

$394.9 \pm 1.7 \text{ \AA}^3$. D.h., daß trotz verschiedener Metallradien beide Metalle beim Einbau denselben Einfluß auf die Änderung der Gitterdimensionen haben.

Unter diesem Gesichtspunkt scheint die Existenz einer Phase $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ta}_x$ (Metallradius von Tantal = $1.46 \text{ \AA}$) durchaus möglich. Allerdings dürfte nur ein Aufwachsverfahren, wie es diese Arbeit verwendet, Aussicht auf Erfolg bieten. Eine Diffusion von Tantalatomen aus einem Tantalsubstrat in ein starres Borgitter, wie es J.L. Hoard und A.E. Newkirk (5) diskutierten dürfte sehr unwahrscheinlich sein.

Fourier- und Differenzfouriersynthesen liefern den Hinweis auf einen Elektronentransfer vom Titanatom auf 2(a) zum Einzelboratom auf 2(b). Die beobachtete Elektronenzahl eines Titanatoms ist um ca. 0.9 Elektronen/Platz kleiner als der optimierten Lagebesetzungszahl entspricht. Umgekehrt lassen sich auf der Punktlage 2(b) 5.9 Elektronen/Platz nachweisen. Nach analytischen Befunden kann es sich nicht um Kohlenstoff handeln. Zweifellos ist zu berücksichtigen, daß eine Differenzfouriersynthese auf der Basis von 146 unabhängigen Reflexen eine relativ geringe Genauigkeit besitzt. Qualitativ ist das Ergebnis eines Elektronentransfers vom Titan zum Bor als richtig anzusehen. Dieses Ergebnis bedeutet, daß die Einzelboratome quasi-Kohlenstoffatome sind. Ohne diese elektronische Struktur der Boratome ist eine Stabilisierung des I-tetragonalen Borgitters unmöglich.

Ein Studium der intraikosäedrischen B-B-Bindungslängen macht, anders als im Fall der I-tetragonalen B-V-Pha-

se, den Elektronentransfer vom Titanatom über zwei Ikosaederboratome (beispielsweise 20,31, siehe Abb. 45) wahrscheinlicher als den direkten Elektronentransfer längs der linearen Ti-B-Ti-B-Ketten.

II. $(B_{12})_4B_2V_{1.53}$

Die spezielle Art der Zwillingsbildung, wie sie bei der Phase $(B_{12})_4B_2Ti_x$ beobachtet wurde, wenn x nahe 2.0, konnte bei der B-V-Phase nicht nachgewiesen werden. Zwar waren die meisten Kristalle Zwillinge, nur war der Winkel zwischen den a-Achsen der Komponenten variabel und auch der Anteil der Komponenten am Kristall unterschiedlich. Einige unverzwillingte Kristalle waren isolierbar. Sie hatten gemeinsam, daß ihrer Dichte nach $(2.59-2.61 \text{ gcm}^{-3})$ ihr Vanadiumgehalt ca. 3 Atom% betrug.

Der Kristall, von dem der endgültige Datensatz stammt, wurde mit der c-Achse als Drehachse (=Stäbchenachse) justiert und hierauf Weissenbergaufnahmen $hk0-hk4$ angefertigt. Aus geeichten (NaCl) Weissenbergaufnahmen wurden die Achsen der Elementarzelle zu $a=8.824 \pm 0.009 \text{ \AA}$ und $c=5.072 \pm 0.012 \text{ \AA}$ bestimmt. Das Elementarvolumen beträgt $V=394.9 \pm 1.7 \text{ \AA}^3$. $\rho_{\text{exp}}=2.600 \pm 0.005 \text{ gcm}^{-3}$, $\rho_{\text{calc}}=2.603 \pm 0.011 \text{ gcm}^{-3}$ (auf der Basis der obenangegebenen Formel). Die Raumgruppe ist $P4_2/nm$ (40). Der R-Wert beträgt 6.46%.

Die Elementarzelle enthält 4 Ikosaeder, die sich an den Ecken eines abgeflachten Bisphenoids befinden. Die Zentren dieser Ikosaeder befinden sich auf der Punktlage 4(e) (siehe Abb. 14 Seite 31).

Die Ikosaeder sind verzerrt. Tabelle 15 stellt die intra- und interikosaedrischen Bindungen zusammen. Die intraikosaedrischen B-B-Bindungslängen schwanken zwischen

1.732 und 1.949 Å. Der arithmetische Mittelwert beträgt 1.814 Å. Die maximale Abweichung (+0.135 Å) tritt 2x pro Ikosaeder auf. Die Verhältnisse sind ähnlich denen der Abscheidung $(B_{12})_4 B_2 Ti_{1.87}$. Die Überlegungen zur elektronischen Struktur der B-Ti-Phase im Abschnitt 4.2.1.2. sind auf die B-V-Phase nicht ohne weiteres übertragbar, da einige bemerkenswerte Abweichungen auftreten: der Bindungsabstand Boratom 20 - 31 (siehe Abb. 41 Seite 108) ist um 0.043 Å länger als der entsprechende Abstand in der B-Ti-Phase; 31 - 41 ist um 0.049 Å länger. Kürzer sind die Abstände 11 - 13 (um 0.029 Å), 10 - 21 (um 0.040 Å) und 23 - 41 (um 0.059 Å) jeweils in Bezug auf die B-Ti-Phase.

Interpretierbar sind diese B-B-Abstandsänderungen weniger in Bezug auf einen Elektronentransfer vom Vanadium über die Ikosaeder zum Einzelboratom, als vielmehr in Bezug auf einen direkten Elektronentransfer vom V zum Einzelboratom. Vanadium erhöht die Elektronendichte der Ikosaeder über die Atome 20, 22 bzw 21, 23 usw. Diese Elektronendichte wird nicht, oder nur in geringem Maße, in Richtung der Einzelboratome weitergegeben.

Die Bindungen der Einzelboratome zu Ikosaederboratomen (1.642 Å) sind kürzer als in der B-Ti-Phase (1.670 Å). Das deutet, zusammen mit den oben erwähnten intraikosa-edrischen Bindungslängenunterschieden auf einen verschiedenen Elektronenübertragungsmechanismus. Die hier aufgeführten Gesichtspunkte sprechen dafür, daß die Voraussetzungen für lineare (anisotrope) elektrische Eigenschaften in der B-V-Phase günstiger als in der B-Ti-Phase sein

sollten.

Vanadium vermag einen stärkeren Elektronenshift in Richtung Einzelboratom zu verursachen als Titan in der B-Ti-Phase. 1.53 Vanadiumatome pro Elementarzelle vermögen 2 Boratome in 2(b) zu stabilisieren. Bei der B-Ti-Phase sind 1.87 Titanatome in der Lage 2 Einzelboratome zu stabilisieren. Folgende Befunde sprechen für eine volle Besetzung der Punktlage 2(b) mit Bor: 1. die durchgeführten Analysen sind mit einer Formulierung $(B_{12})_4B_2Me_x$ (Me=Ti oder V) gut in Einklang. Dies ist der schwächste Befund, da analytisch zwischen $B_{48}B_2Me_x$ und $B_{48}B_xMe_x$ auch im Fall des Vanadiums nicht sicher unterschieden werden kann. Der Vanadiumgehalt von $(B_{12})_4B_2V_{1.53}$ beträgt 12.55 Gew%, der von $(B_{12})_4B_{1.53}V_{1.53}$ 12.7 Gew%. 2. die beobachtete Dichte ist mit der Formulierung $(B_{12})_4B_2V_{1.53}$ besser in Einklang als mit der Alternativformulierung. Es gilt für $(B_{12})_4B_2V_{1.53}$: $\rho_{\text{exp}} = 2.600 \pm 0.005 \text{ gcm}^{-3}$, $\rho_{\text{calc}} = 2.603 \pm 0.011 \text{ gcm}^{-3}$. Für $(B_{12})_4B_{1.53}V_{1.53}$ berechnet sich $\rho_{\text{calc}} = 2.580 \pm 0.011 \text{ gcm}^{-3}$. 3. Die least-squares-Verfeinerungen liefern die besten R-Werte bei voller Besetzung von 2(b) mit Bor. Fourier-Synthesen verlangen ebenfalls die volle Besetzung dieser Punktlage.

Hinzu kommt, daß es chemisch als wenig sinnvoll erscheint, daß eine Lücke leer bleibt, die, wenn sie besetzt ist, wesentliche Verknüpfungsfunktionen im Gitter ausübt.

Nach einem Postulat von G.V. Samsonov (108) können nur solche Metalle borreiche Boride bilden, die ein relativ niedriges 1. und 2. Ionisationspotential besitzen. Die Bildung von stabilen borreichen Metallboriden gelingt also nur, wenn Valenzelektronen des Metalls so locker ge-

bunden sind, daß durch Abgabe von Elektronen in das unter Elektronenmangel leidende Borgitter dieser Mangel ausgeglichen wird. Die meisten Metallatome, die stabile Hexa- und Dodekaboride bilden, haben 2. Ionisierungsenergien im Bereich zwischen 230-300 kcal/Grammatom. Tabelle 20 stellt einige wichtige physikalische Daten der Elemente zusammen, die in das I-tetragonale Gitter eingebaut werden können, im Vergleich zu Bor, Sauerstoff, Gallium und Germanium. Die letzten drei Elemente konnten bislang nicht eingebaut werden. H. Schmidt (91) begründete die Unmöglichkeit des Einbaus von Ga mit dessen hoher 2. Ionisierungsenergie von 488 kcal/Grammatom und die Unmöglichkeit des Germanium-Einbau mit der zu kleinen 2. Ionisierungsenergie (381 kcal/Grammatom) relativ zu den einbaufähigen Metallen Ni und Zn (433 bzw 428 kcal/Grammatom). Diese Argumentation hält seit dem gelungenem Einbau von Ti und V (2. Ionisierungsenergie 324 bzw 336 kcal/Grammatom) zumindest in Bezug auf das Germanium nicht mehr. Ohnehin nahm man bei dieser Argumentation die Metallatome in 2(b), also auf der Position der Einzelboratome an.

Diese Arbeit zeigt jedoch, daß Kovalenzbeziehungen zwischen den Metallatomen Ti bzw V und Ikosaederboratomen bestehen und Punktlage 2(a) der Ort der Metallatome ist. Eine ionische Kontraktion der Metallatome ist allenfalls in geringem Maße gegeben.

All das zeigt, daß ohne Strukturanalyse von Bormetallphasen verallgemeinernde Theorien über den Metalleinbau in Borgitter unangebracht sind. Die experimentellen Daten über den Ga- bzw Ge-Einbau reichen bei weitem nicht aus, um den Einbau dieser Atome in das I-tetragonale Gitter

auszuschließen. Die in dieser Arbeit beschriebenen optimalen Bedingungen zur Darstellung von I-tetragonalen Ti- und V-Boriden wurden beispielsweise zur Darstellung von Ga- und Ge-Boriden nicht ausprobiert.

Tabelle 20 Wichtige physikalische Daten von Elementen, die als Fremdatome in das Gitter des I-tetragonalen Bors eingebaut werden können. Zum Vergleich B, O, Ga, Ge.

Fremdatom	Be	Ni	Zn	Ti	V	Al	C	N	B	O	Ga	Ge
Elektronenegativität (Pauling-E.)	1.47	1.75	1.66	1.32	1.45	1.47	2.50	3.07	2.01	3.50	1.82	2.02
1. Ionisierungs- potential (+)	222	421	224	163	160	142	268	346	19	324	142	193
2. Ionisierungs- potential (+)	433	433	428	324	336	447	325	705	595	838	488	381
Ionengröße (Å)	0.35	0.35	0.74	0.80	0.28	0.31	0.43	0.71	0.22	1.40	0.62	0.73
Wertigkeit	2-	2+	2+	2+	2+	3+	4+	3-	3+	2-	3+	2+
Atomgewicht (g)	9.01	58.7	65.4	79.9	50.9	26.98	12.01	14.01	10.81	16.00	69.72	72.64

(+) kcal/Grammatom

5. Versuchsapparaturen, Versuchsführung und Untersuchungsmethoden.

Die Abbildungen 46-50⁺ zeigen jeweils Teile der verwendeten Apparaturen. Da bei allen Apparaturen der Fallenteil (Abb. 50)⁺ nach dem Pyrolyserohr gleich gestaltet war, wurde darauf verzichtet diesen Teil wiederholt zu zeichnen. Die jeweilige Apparatur setzt sich somit aus 2 Teilen zusammen: dem Verdampferteil nebst Pyrolysezone und dem Fallenteil. Teile mit gleichen Funktionen in verschiedenen Apparaturen haben die gleichen Buchstaben.

5.1. Apparatur zur Darstellung von BN-Überzügen auf Graphit.

Für die Darstellung von röntgenamorphem BN wurde auf die Ergebnisse von H. Schmidt (91) zurückgegriffen. Abbildungen 46 und 50⁺ zeigen die beiden Teile der Apparatur zur Darstellung von BN-Überzügen auf Graphit im Vakuum. Der Vorrat an 2.4.6.-Trichlorborazol befindet sich in der Falle (a), die mit einem Stickstoffhahn versehen ist. Diese Falle kann mit einem Heizbad auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Das 2.4.6.-Trichlorborazol wird in die u-förmige Falle (i) und die folgenden Ausfrierfallen (f) sublimiert. Die u-förmige Falle (i) enthält ein Rohr, in das der Graphitstab gesteckt wird, der das Graphitscheibchen (zylinder) (g) trägt. Die Heizung des Scheibchens erfolgt über die mit einem Hochfrequenzgenerator verbundene Kupferspule (l), die mit Leitungswasser gekühlt wird. An dem Graphitscheibchen und dem oberen Ende des Graphitstabes findet die Zersetzung des 2.4.6.-Trichlorborazol zu röntgenamorphem BN statt. Die Abdichtung aller Schliffe und Hähne erfolgte mit Voltaeff-Fett, das

sowohl im HV als auch bei erhöhter Temperatur geeignet ist. Zudem ist es resistent gegen die angewendeten Bor- und Metallhalogenide. Diese und alle folgenden Apparaturen waren aus Duran geblasen, nur das Pyrolyserohr (e) bestand aus Quarzglas.

5.2. Apparatur zur Kopyrolyse von $\text{BCl}_3/\text{TiCl}_4(\text{VCl}_4)/\text{H}_2$ -Gemischen.

Zur Induzierung des I-tetragonalen Borgitters durch die Metallatome Ti und V wurde die in den Abbildungen 49 und 50⁺ gezeigte Apparatur verwendet. Die Halogenide befinden sich in den Verdampfern (a_1, a_2), die durch Thermostaten (Kryostaten) auf die gewünschte Temperatur einstellbar sind. Der hochgereinigte Wasserstoffstrom wird an einem Quecksilberüberdruckventil (b) vorbeigeleitet, strömt dann durch die geeichten Strömungsmesser (c). Der weitere Weg führt durch eine Nebenleitung zum Mischraum (d), dem Pyrolyserohr (e) und dann den Ausfrierfallen (f). Nach Aufheizung des Substrates (g) durch die Kupferspule (l) wird die Nebenleitung des BCl_3 -Verdampfers (a_1) gesperrt und der Wasserstoffstrom passiert das BCl_3 -Gefäß und beläd sich dort. Nach 5-10 min reiner BCl_3 -Pyrolyse wird auch die zweite Nebenleitung geschlossen und der zweite Wasserstoffteilstrom beläd sich mit Metallhalogenid. Im Mischraum (d) mischen sich die beiden Gasströme. Die den Mischraum nach zwei Seiten abschließenden Glasfritten (h) hatten u.a. die Funktion Druckstöße auszugleichen. Das Gasgemisch wurde hierauf im Quarzpyrolyserohr (e) an dem mit BN überzogenen Graphitscheibchen (g) zerlegt. Unverbrauchte Halogenide, und entstehende Nebenprodukte wurden in den Ausfrierfallen (i und f) ausgefro-

ren.

5.3. Apparatur zur Kopyrolyse von $\text{BBr}_3/\text{TiJ}_4/\text{H}_2$ -Gemischen.

Die Verdampfung eines Festkörpers (TiJ_4) mit einer Flüssigkeit (BBr_3) erforderte eine andere Apparatur als die unter 5.2. beschriebene. Die Abbildungen 48 und 50⁺ zeigen die verwendete Apparatur. Der BBr_3 -Verdampfer ist mit einem der Halogenidverdampfer der Apparatur 5.2. identisch. Der mit BBr_3 beladene Wasserstoffstrom passiert ein schmales Rohr (j) und tritt in das TiJ_4 -Verdampfergefäß (a) ein und belädt sich dort auch mit TiJ_4 . TiJ_4 wird unter Wasserstoff durch Schliff (k) eingefüllt. Die schlifflose Verbindung des TiJ_4 -Verdampfers mit dem Pyrolyserohr sorgt für einen kurzen Weg bis zur Pyrolysezone. Ein Schliff in der Nähe der Pyrolysezone ließ sich nur schwer abdichten. Ein Verbindungsrohr (n) im TiJ_4 -Verdampfer verhindert ein Hindurchfallen des TiJ_4 in das Pyrolyserohr und sorgt dafür, daß der TiJ_4 -Verdampfer gleichzeitig Mischraum für die beiden gasförmigen Reaktanden ist. Das Verdampfergefäß für das TiJ_4 konnte mit Heizdraht umwickelt und thermostatisiert werden. Das Gasgemisch trifft von oben auf das mit BN überzogene Graphitscheibchen(zyylinder) (g) und wird dort zersetzt. Das Scheibchen(zyylinder) wird mittels Hochfrequenz erhitzt.

5.4. Apparatur zur Pyrolyse von BJ_3/TiJ_4 -Gemischen im Vakuum.

Die Abbildungen 47 und 50⁺ zeigen die Apparatur. Die Vorratsfallen (a_1, a_2) werden mit den beiden Halogeniden beschickt. Beide Vorratsfallen sind getrennt thermostatisierbar (Heizdraht, Heizbad). An die Vorratsfallen

⁺Seite 148-151

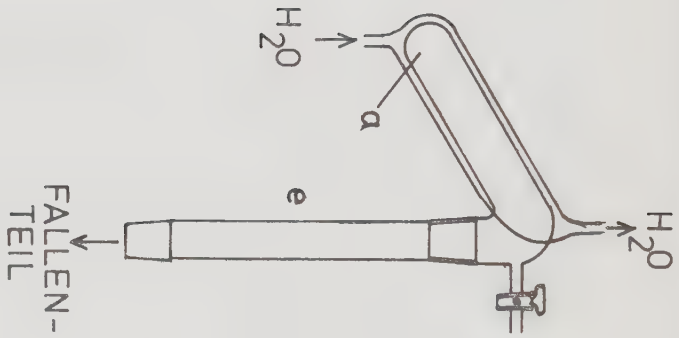


Abb. 46 Apparatur zur Pyrolyse von 2.4.6.-Trichlorborazol. Beschreibung siehe Text.

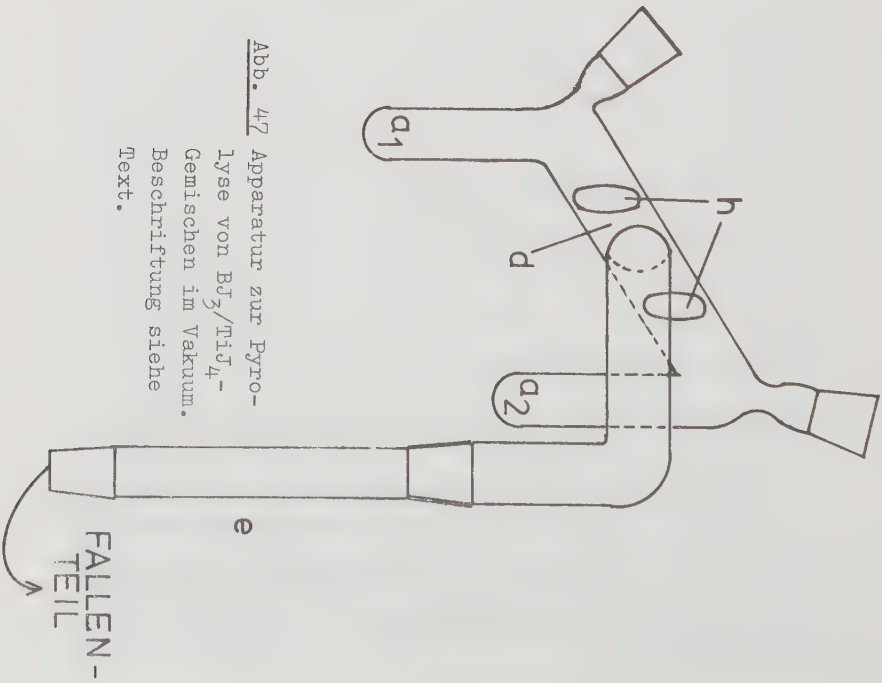


Abb. 47 Apparatur zur Pyrolyse von B_2Tl_4 -Gemischen im Vakuum. Beschreibung siehe Text.

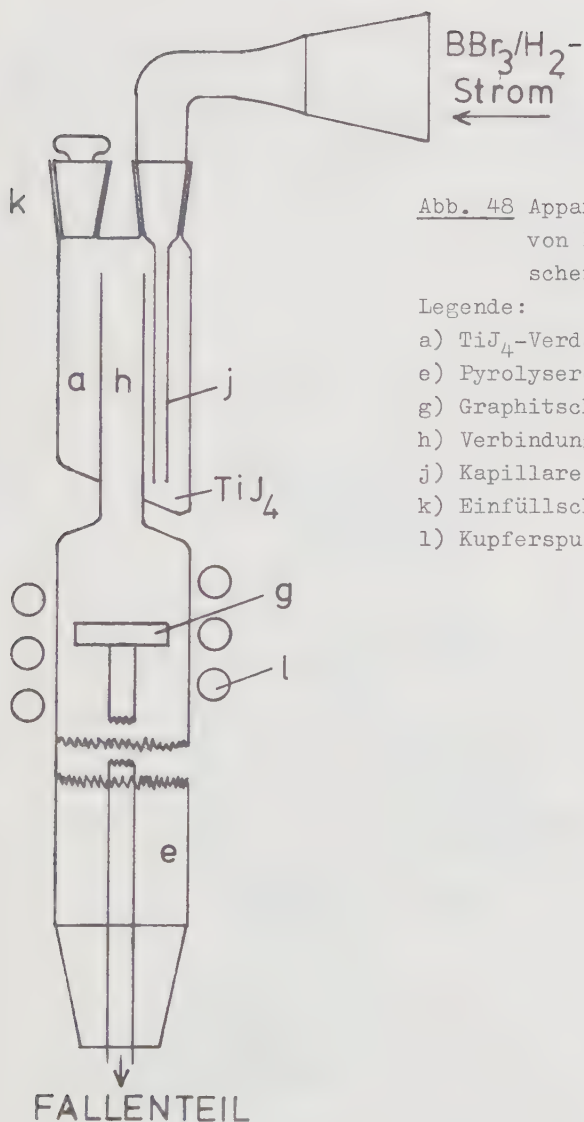


Abb. 48 Apparatur zur Pyrolyse
von $\text{BBr}_3/\text{TiJ}_4/\text{H}_2$ -Gemischen.

Legende:

- a) TiJ_4 -Verdampfer (Quarz)
- e) Pyrolyserohr (Quarz)
- g) Graphitscheibchen
- h) Verbindungsrohr
- j) Kapillare für den BBr_3/H_2 -Strom
- k) Einfüllschliff und -stopfen
- l) Kupferspule

Legende:

- a₁, a₂) Verdampfer BCl₃
und TiCl₄ (VCl₄)
- b) Hg-Überdruckventil
- c) Strömungsmesser
- d) Mischraum
- e) Pyrolyserohr (Quarz)
- f) Fallen
- g) Graphitscheibchen
- h) Glasfritten
- l) Kupferspule (H₂O-
Gekühlt)

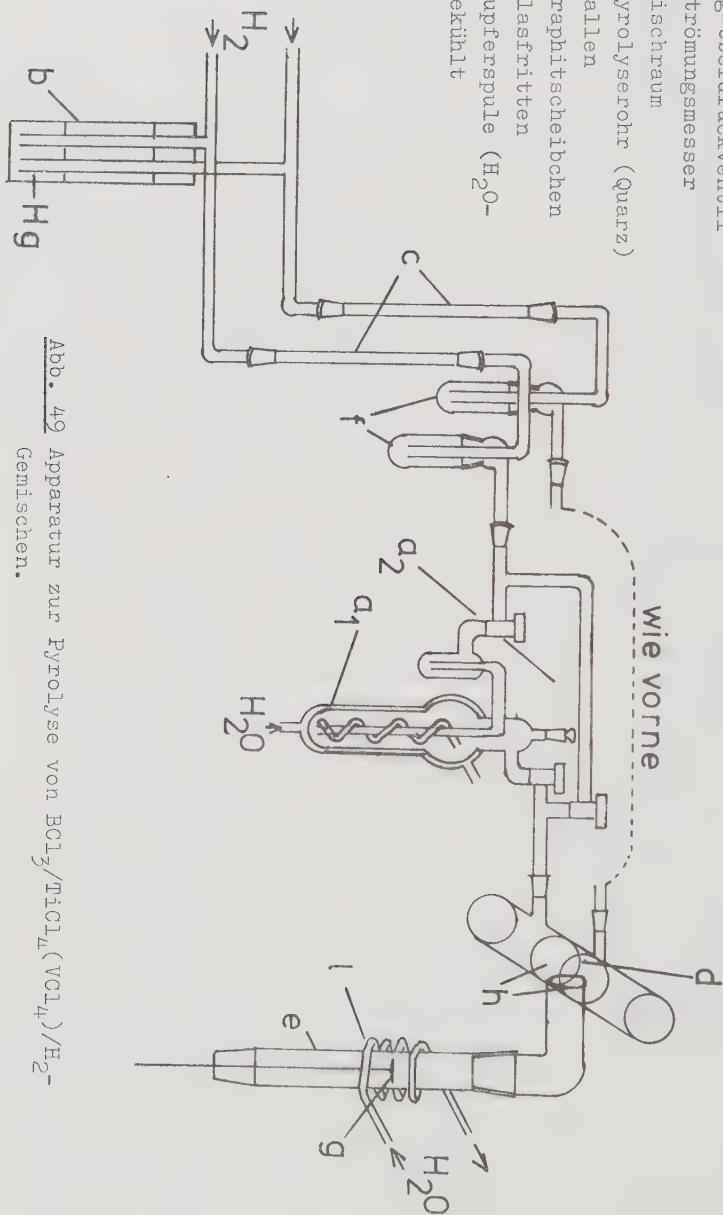
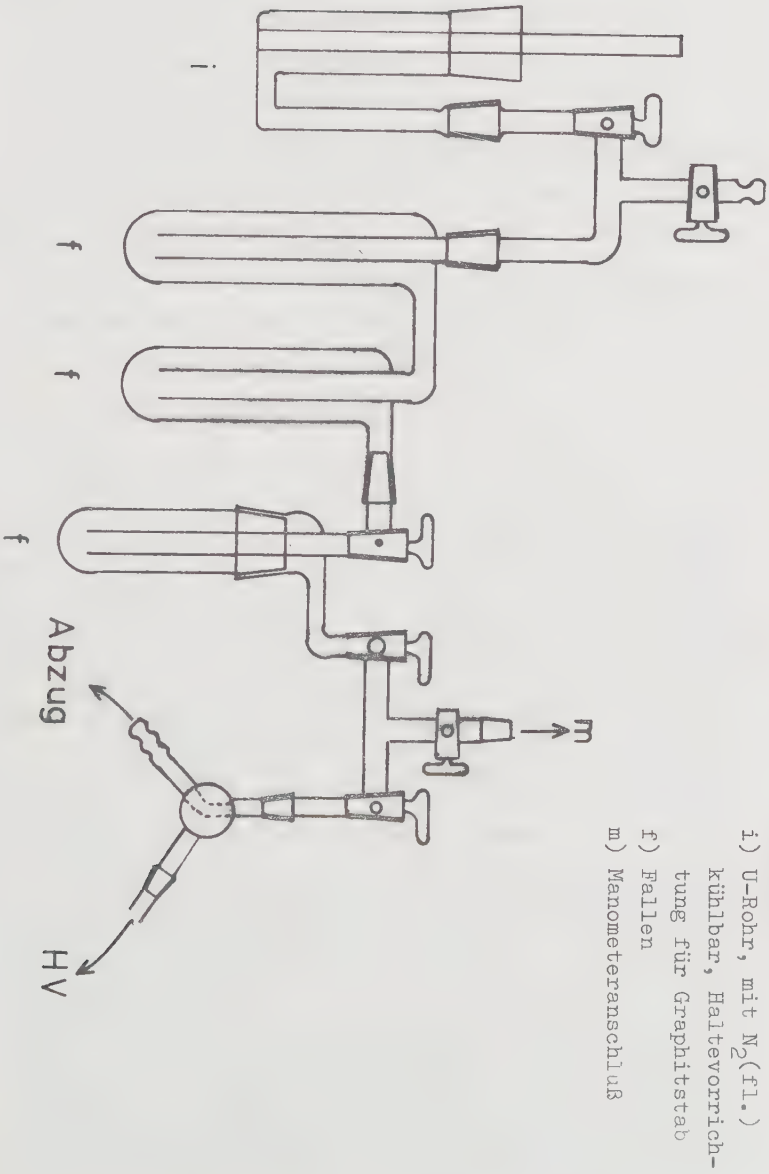


Abb. 49 Apparatur zur Pyrolyse von BCl₃/TiCl₄(VCl₄)/H₂-
Gemischen.

Abb. 50 Fallenteil aller Pyrolyseapparaturen



schließt sich der Mischraum (d) an, der gegen die Vorratsfallen mit Glasfritten (h) geschlossen ist. Auf den Mischraum folgt das Pyrolyserohr (e), das aus Quarz geblasen ist. Nach dem Fallenteil (Abb. 50), der die Nebenprodukte und unverbrauchtes Halogenid aufnimmt, folgt eine Ölpumpe und eine Quecksilberdiffusionspumpe.

Da sich das System BJ_3/TiJ_4 wegen Glimmentladungen im Bereich optimaler Abscheidung dotierter Borgitter nicht bewährte, wurde auf notwendige Verbesserungen der Apparatur verzichtet. Die Apparatur diente für einige Vorversuche.

5.5. Versuchsführung

Die gereinigten und im Trockenschrank ausgeheizten Glasteile der Apparaturen wurden vor jedem Versuch neu zusammengebaut. Bei Serienversuchen war es möglich das Graphitscheibchen im Wasserstoffgegenstrom schnell auszutauschen. Alle Schliffe wurden mit Voltaleff(Teflon)fett abgedichtet, desgleichen alle Hähne. Es konnte kein nennenswerter Angriff der Bor- und Metallhalogenide auf das Schliff Fett festgestellt werden. Dies war auch unbedingt notwendig, da sonst die Gefahr der Kohlenstoffkontamination bestanden hätte. Die Verdampfergefäße waren, falls verschließbar, mit Teflonhähnen bestückt. Das Einfüllen der Halogenide geschah unter nachgereinigter Wasserstoffatmosphäre, nachdem die Verdampfer mit fächelnder Flamme ausgeheizt worden waren. Zur Verdrängung der Luft in der Apparatur wurde zu Beginn jeder Pyrolyse ca. 1 Stunde mit einem kräftigen Wasserstoffstrom gespült. Zwischenzeitlich wurden die Thermostaten(Kryostaten) auf die ge-

wünschte Temperatur gebracht. Anschließend wurde das BN-überzogene Graphitscheibchen sehr langsam - mindestens 15 min - auf die gewünschte Arbeitstemperatur gebracht. Bei einem schnellen Aufheizen des Scheibchens ist wegen der geringfügig verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von BN und Graphit die Gefahr gegeben, daß der BN-Überzug springt. Die Folge davon wäre die Diffusion von Kohlenstoff in die Abscheidung.

Die Substrattemperatur ließ sich mittels Mikrostrahlungs-
pyrometer auf ca. $\pm 5^{\circ}\text{C}$ genau einstellen.

Die Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit konnte mit den geeichten Strömungsmessern auf $\pm 0.1 \text{ l}$ genau eingestellt werden.

Hierauf konnten die Verdampfergefäße - zuerst das Borhalogenid- 5-10 min später das Metallhalogenidgefäß - geöffnet werden. Bei Langzeitpyrolysen mußte mit zunehmender Dicke der Abscheidung die Leistung des Generators erhöht werden, da sonst die Oberflächentemperatur abgefallen wäre. Ein Absinken der Oberflächentemperatur bei Pyrolysen mit Substrattemperatur von 1100 oder 1150°C hatte stets die verstärkte Bildung von (unerwünschtem) TiB_2 bzw VB_2 zur Folge.

Während einer Kopyrolyse mußten folgende Funktionen der Apparatur ständig überwacht werden:

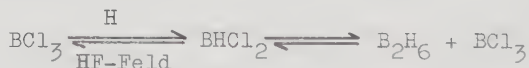
1. Substrattemperatur
2. Thermostattertemperatur (Tensionen der Halogenide)
3. Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit
4. ausreichende Kühlung aller Ausfrierfallen

Mit Versuchsende wurden die Halogenidvorräte abge-

sperrt, der Wasserstoffstrom über die Nebenleitungen stark erhöht um die Reaktanden schnell aus der Wasserstoffatmosphäre zu entfernen. Nach ca. 15 min erfolgte die sehr langsame (20-30minütige) Abkühlung der Abscheidung, um ein Abspringen zu vermeiden. Eine sofortige Senkung der Temperatur der Abscheidung nach Schließen der Halogenidvorräte hätte die Oberflächenabscheidung unerwünschter Nebenprodukte zur Folge gehabt.

Die kalte Abscheidung wurde anschließend der Apparatur entnommen und sogleich in eine Petrischale übergeführt.

Beim Auftauen der Ausfrierfallen (i und f) traten sehr selten leichtere Explosionen auf, die ihre Ursache in der Entstehung von Diboran (nur bei Pyrolysen mit BCl_3) haben. Dieses Nebenprodukt entsteht in geringen Mengen durch Disproportionierung von Dichlorboran, das wiederum durch Einwirkung des angeregten Wasserstoff (HF-Feld) auf BCl_3 gebildet wird (109,110).



5.6. Untersuchungsmethoden.

5.6.1. Mikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen.

Nach Entnahme der auf dem BN-Substrat festhaftenden Abscheidung auf der Pyrolyseapparatur, wurde die Graphitscheibe (zylinder) vom Graphitstab getrennt. Die Substratscheibe wurde im Stereomikroskop bei 16-, 25- und 40facher Vergrößerung untersucht. Dabei konnten erste Beobachtungen über die Kristallinität und die Wachstumsformen der

abgeschiedenen Phasen gemacht werden. Im Laufe der Zeit war es möglich alle auftretenden Phasen unter dem Mikroskop zu erkennen. Mit einer Zange wurde die Abscheidung aufgebrochen, um die Schichtdicke feststellen zu können. Bei dieser Prozedur fielen in der Regel Bruchstücke an, die für Debye-Scherrer-Aufnahmen geeignet waren. Unter dem Stereomikroskop wurden auch alle Ein- bzw. Zwillingskristalle herauspräpariert.

In den Fällen, wo noch stärkere Vergrößerungen notwendig waren, wurde auf ein Rasterelektronenmikroskop zurückgegriffen. Bei bis zu 10000facher Vergrößerung kann auch die Morphologie kleinster Einkristalle sichtbar gemacht werden und dokumentarisch (photographisch) festgehalten werden.

5.6.2. Dichtebestimmungen.

Dichtebestimmungen wurden bei allen Phasen mit Ausnahme der beiden Diboride TiB_2 und VB_2 durchgeführt. Diese beiden Phasen waren bestens identifizierbar durch Debye-Scherrer-Aufnahmen und waren unerwünschte Nebenprodukte. Da die Dichten aller anderen Phasen unter 2.81 gcm^{-3} lagen, konnte die sehr genaue Schwebemethode angewendet werden. Dazu wurde ein ausgesuchtes Bruchstück oder ein Ein(Zwillings)kristall in ein staubfreies Reagensglas gebracht und mit einigen ccm Bromoform ($d_4^{21} = 2.81 \text{ gcm}^{-3}$) übergossen; anschließend wurde die weniger dichte Flüssigkeit Chloroform ($d_4^{21} = 1.48 \text{ gcm}^{-3}$) tropfenweise solange zugegeben, bis die Dichte des Flüssigkeitsgemisches gleich der Dichte des Bruchstückes oder Einkristalles war. Die Dichten konnten als gleich angesehen werden,

wenn das Bruchstück (der Kristall) nach 15 min und kräftigem Umschütteln immernoch in der Schwebelage blieb. Die Messungen wurden bei konstanter Temperatur durchgeführt. 5 ml des Flüssigkeitsgemisches wurden in ein Pyknometer abgefüllt und gewogen. Die Dichte des Kristalls ergibt sich aus $d_K^t = d_{Fl}^t = M/5$ (d_K^t = Dichte des Kristalls bei der Temperatur t , d_{Fl}^t = Dichte des Flüssigkeitsgemisches, M = Masse von 5ml Flüssigkeitsgemisch). Die maximale Fehlergrenze dürfte bei 0.005 g cm^{-3} liegen. Die beobachteten Dichtestreuungen waren jedoch auch bei äußerlich homogenen und röntgenographisch homogenen Abscheidungen um ein vielfaches höher. Der Grund dafür liegt in der unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeit an verschiedenen Stellen des Substrates während der Pyrolyse. Die dadurch entstehenden Temperaturgradienten führen zu Inhomogenitäten der Abscheidung, speziell auch nahe nebeneinander gewachsener Einkristalle. In diesen Fällen wurde ein Durchschnittswert aus 5 Messungen ermittelt.

5.6.3. Röntgenographische Untersuchungen

Röntgenographisch wurden untersucht: 1. polykristalline Bruchstücke und 2. Ein- und Zwillingskristalle. Debye-Scherrer-Aufnahmen wurden zur qualitativen Identifizierung der Abscheidungen herangezogen. Die Zuordnung fand durch Vergleich mit identifizierten Aufnahmen speziell der Bormodifikationen statt. TiB_2 und VB_2 wurden über die ASTM-Kartei identifiziert. Die untersuchten Bruchstücke wiesen eine Vielzahl unterschiedlich orientierter Kristallite auf, wodurch eine Pulverisierung des extrem harten Materials unterbleiben konnte. Teilweise

wurden auch unterbrochene Linien beobachtet, die auf Vorzugsorientierung der Kristallite hinwiesen.

Einkristallaufnahmen: Kristalle mit einer Länge zwischen 0.1 - 0.5 mm und einer Breite bis 0.2 mm wurden unter dem Stereomikroskop ausgesucht. Die Kristalle wurden auf den Glasfäden z.B. mit der Stäbchenachse (c-Achse) vorjustiert und anschließend auf Weissenberg-Goniometerköpfen befestigt. Die endgültige Justierung geschah mittels Drehkristallaufnahmen. Die Identitätsperiode der Drehachse konnte (unge-
nau) den Drehkristallaufnahmen entnommen werden. Die ge-
nauen Achsen der Elementarzellen stammten jedoch von Weis-
senberg-Aufnahmen hk0 und 0kl auf die das Beugungsdiagramm einer Eichsubstanz (NaCl) aufgenommen wurde. Bedingt durch Filmschrumpfung und den unterschiedlichen realen Kamera-
radius (je nach Filmverpackung) muß ein Korrekturfaktor f eingeführt werden, der die gemessenen $\sin^2\theta$ -Werte der Eich-
substanz mit den Literatur- $\sin^2\theta$ -Werten verknüpft. Mit diesem Korrekturfaktor werden die auf einem Meßtisch gemessenen Abstände zweier korrespondierender Reflexe multipliziert. Die Entfernungsmessung geschah auf 0.05 mm genau. Der Fehler der Achslängen liegt damit zwischen 0.1 und 0.2% (125). Der endgültige Datensatz für die Rechenprogramme stammte von Weissenberg-Aufnahmen hk0-hk4, um die Zahl der unab-
hängigen Reflexe optimal zu erhöhen. Diffraktometermes-
sungen waren wegen zu langer Zählzeiten nicht möglich. Intensitätsmessungen an Weissenberg-Aufnahmen: Die Refle-
xe von Weissenberg-Aufnahmen, die für Intensitätsmessun-
gen benötigt wurden, waren zuvor im Format 0.4 x 0.6 mm integriert worden. Anschließend wurde die integrale

Schwärzung S mit einem Einstrahldensitometer bestimmt.

Es bestehen folgende Beziehungen:

$$S = \log \frac{100}{T}$$

S = integrale Schwärzung des Films; T = Transparenz oder optische Dichte des Films.

Die Schwärzung S ist proportional der Intensität.

$$S \sim I$$

Die für die Strukturfaktorenrechnungen entscheidenden Nettointensitäten ergeben sich aus der Differenz der Peakintensität und der jeweiligen Untergrundintensität. Es gilt:

$$I_{\text{netto}} = f \cdot \left(\log \frac{100}{T_p} - \log \frac{100}{T_u} \right)$$

T_p = Transparenz des Peaks, T_u = Transparenz des Untergrunds, f = Proportionalitätsfaktor, verbindet Nettoschwärzung mit der Nettointensität.

Die angegebenen Beziehungen weisen auf die Fehlerquellen der Intensitätsmessung hin:

1. Genauigkeit der Messung des Untergrundes. Diese bestimmt im wesentlichen die Genauigkeit der Intensitätsmessung bei schwachen und sehr schwachen Reflexen. Der Untergrund wurde oberhalb und unterhalb des Reflexes gemessen und bei Reflexen mit einer Differenz $\log(100/T_p) - \log(100/T_u) \leq 0.1$ wurden 4 symmetrieabhängige Reflexe vermessen und das arithmetische Mittel verwendet. Es folgt, daß die Zahl der schwachen Reflexe durch hinreichend lange Belichtungszeiten klein gehalten werden mußte.
2. Die Proportionalitätszone zwischen Schwärzung und Intensität durfte nicht verlassen werden. Ab einer Trans-

parenz von weniger als 35% treten systematische Abweichungen bei den beobachteten Schwärzungen auf. Das liegt daran, daß der Röntgenfilm nur eine endliche Menge Silber enthält. D.h. starke Reflexe wurden nur auf kurz belichteten Aufnahmen gemessen und mit einem Filterfaktor auf eine gemeinsame Skala gebracht. Dieser Filterfaktor wurde aus einer möglichst großen Zahl von Reflexen bestimmt, die auf zwei verschiedenen Aufnahmen mittlere Intensität besaßen (Mehrfachfilmtechnik).

Dieser relativ hohe Aufwand bei der Intensitätsmessung war notwendig, um die größtmögliche Zahl an genau gemessenen Reflexen zu erhalten. Eine visuelle Messung (Graukeil) der Schwärzung der Reflexe führte auf der Basis von 125 unabhängigen Reflexen bei der Phase $(B_{12})_4B_2Ti_{1.87}$ zu einem R-Wert von 11.50%, während die photometrische Messung nach obigem Verfahren zu einem R-Wert von 6.58% auf der Basis von 146 unabhängigen Reflexen führte. Der maximale Fehler bei der Intensitätsmessung mit dem Photometer beträgt ca. 15%. Die Intensitäten symmetrieabhängiger Reflexe differieren um maximal 15%. Ein wesentlicher Nachteil beim Vergleich mit der Diffraktometermessung, außer des Arbeitsaufwandes, bleibt bestehen. Die Zahl der zugänglichen Reflexe, bei praktikablen Belichtungszeiten der Weissenbergaufnahmen, ist um ca. 35 kleiner als bei einer Diffraktometermessung. Als Folge davon ist die Verlässlichkeit der Diffraktometermessung - unabhängig von ähnlichen R-Werten - größer.

5.6.4. Analysen

Kontrollanalysen zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in den neuen tetragonalen Metallboriden mußten durchgeführt werden, um auszuschließen, daß eine Kohlenstoffkontamination in diesen Phasen vorlag. Für eine Kohlenstoffverunreinigung gab es 3 mögliche Ursachen: 1. Verwendung unreiner, C-haltiger Ausgangsstoff, 2. Diffusion von Kohlenstoff aus dem Substrat, falls der BN-Überzug defekt wäre und 3. sekundäre Kontamination durch Staub, Schweiß u.a.

Nach einem Verfahren von J. Hinz und H. Wirth (111) erfolgt die Bestimmung des Kohlenstoff in Borphasen durch Verbrennen des feinstgepulverten Materials im O_2 -Strom unter Zusatz eines großen Überschusses an Bleiborat. Das im O_2 -Strom mitgeführte CO_2 wird in einem Natronasbestabsorptionsröhrchen absorbiert und ausgewogen. Die Fehlergrenze liegt bei $\pm 0.2\%$ bei einer eingefahrenen Apparatur.

Zur Titanbestimmung wurden 2 Verfahren angewandt: 1. die Fällung des Titans mit Kupferron als $(C_6H_5NNO_2)_4Ti$ und anschließendem Verglühen des Niederschlags zu TiO_2 nach W.M. Thornton (100) und 2. die kolorimetrische Bestimmung nach H. Ginsberg (112) als Peroxo-disulfato-titansäure $H_2(TiO_2(SO_4)_2)$. Die Bestimmung wurde bei $436\text{ m}\mu$ durchgeführt. Die Vergleichslösung enthielt die gleiche Menge Kationen und Anionen. Die Genauigkeit der Bestimmung nach Ginsberg beträgt ca. $\pm 0.3\%$ und ist wesentlich durch die Genauigkeit des Aufschlusses mit NaO_2/Na_2CO_3 bestimmt. Der Aufschluß liefert systematisch 1.1% zu niedrige Resultate. Dieses Defizit wurde berücksichtigt. Beim 1. er-

wähnten Verfahren, das nur bei den Analysen der Versuche 3,5 und 7 zur Anwendung kam, gestaltet sich die rückstands-freie Veraschung des Kupferronkomplexes problematisch. Die Genauigkeit dieses Verfahrens beträgt ca. $\pm 0.6\%$ einschließlich der Genauigkeit des Aufschlusses.

Die quantitative Vanadiumbestimmung geschah deshalb ebenfalls kolorimetrisch nach einem Verfahren von Meyer und Pawletta (113). Die Bestimmung des Diperoxoorthovanadats wird bei $436 \text{ m}\mu$ durchgeführt. Der Fehler beläuft sich auf $\pm 0.3\%$ (einschließlich Aufschluß).

Bor wurde kolorimetrisch als Dianthrimid-Chelat nach Brewster (114) bestimmt. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt einschließlich Aufschluß $\pm 0.5\%$.

Aufgeschlossen wurden 50mg-Proben mit $\text{NaO}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$.

6. Ausgangssubstanzen

6.1. Borhalogenide

Als Borquelle boten sich nur die Borhalogenide an, da sie zum einen genügend flüchtig waren, zum anderen in hinreichender Reinheit zur Verfügung standen. Borhydride, die obige Kriterien ebenfalls erfüllt hätten schieden wegen der wesentlich problematischeren Handhabung aus. Das Gleichgewicht der Reaktion



liegt z.B. für $\text{X} = \text{Cl}$ erst bei Temperaturen oberhalb 1000°C merklich auf der rechten Seite, während die Zersetzung des Diborans bei wesentlich tieferen Temperaturen beginnt. Jedoch erwies sich dieser scheinbare Nachteil als Vorteil, was die Qualität der gebildeten Kristalle betraf. Mit Bortribromid können schon ab 900°C kompakte Abscheidungen erhalten werden, mit B_2J_3 bereits ab 850°C .

Bortrichlorid wurde von der Fa. Elektroschmelzwerk Kempten in Stahlflaschen bezogen. Die Reinheit wurde mit 99.95% angegeben. Kontrollanalysen von H. Schmidt (91) bei reinen BCl_3/H_2 -Pyrolysen zeigten innerhalb der Fehlergrenzen (0.2%) Kohlenstoffabwesenheit an. Diese Kontrollanalysen waren notwendig, da BCl_3 durch Chlorierung von B_2O_3 in Gegenwart von Kohlenstoff dargestellt worden war. Denkbare Verunreinigungen waren COCl_2 und CCl_4 .

Bortribromid wurde von der Fa. Wacker GmbH, München in Halbleiterqualität mit einer garantierten Reinheit von 99.999% bezogen. Es stand in Glasampullen zu je 100 g zur Verfügung.

Bortrijodid wurde mit dem von M. Druminski (49) angegebenen Verfahren dargestellt, das eine Modifizierung des Verfahrens von T. Renner (115) ist. An Stelle von LiBH_4 wird billigeres NaBH_4 eingesetzt. Die Reaktionszeit wird durch Zugabe von etwas kristallinem LiH stark herabgesetzt.



Die Umsetzung erfolgt in reinstem n-Hexan unter Rückflußkochen. Jod wird portionsweise unter N_2 zugegeben. Nach vollständiger Entfärbung wurde die Reaktionslösung unter N_2 abfiltriert und das BJ_3 bei -60°C ausgefroren. Das n-Hexan wurde abdekantiert und letzte Reste im HV abgezogen. Das so erhaltene Produkt ist kaum merklich rosa gefärbt und konnte durch leichtes Erwärmen in ein geeignetes Verdampfergefäß übergeführt werden.

6.2. Metallhalogenide

6.2.1. Titanhalogenide

Titantetrachlorid stammte von der Fa. K. Roth, Karlsruhe. Qualität purum. Es wurde frisch destilliert eingesetzt.

Titantetrajodid wurde von der Fa. Alpha Inorganics, Beverly, Mass., USA bezogen und durch Sublimation gereinigt.

6.2.2. Vanadiumhalogenide

Vanadiumtetrachlorid wurde nach dem Verfahren von G. Cavell und H.C. Clark (116) selbst dargestellt. Getrocknetes Chlorgas wird bei $300-350^\circ\text{C}$ über reinstes Vanadium geleitet. Das entstehende VCl_4 wird in einem gekühlten Rundkolben aufgefangen. Die Reinigung des Rohmaterials erfolgte nach der Vorschrift von H.J. Simons und M.G. Powell

(129) durch dreifache fraktionierte Destillation mittels einer kurzen Kolonne in Chloratmosphäre. Die Ausbeute beläuft sich auf ca. 90%. Geringe Mengen gelösten Chlors wurden nach dem Einfrieren des VCl_4 im HV entfernt.

6.3.Reinstgase

Wasserstoff "nachgereinigt" wurde von der Fa. Linde AG, München bezogen. Reinheit 99.99%.

Stickstoff wurde von der Fa. Linde AG, München in der Qualität "nachgereinigt" bezogen und in einer N_2 -Reinigungs-Anlage nachbehandelt.

Sauerstoff wurde von der Fa. Deutsche L'air Liquide geliefert. Reinheit 99.998%. Firmenbezeichnung A 48.

6.4.Weitere Ausgangsstoffe

2.4.6.-Trichlorborazol wurde lösungsmittelfrei nach A.W. Laubengayer (96) durch Umsetzung von BCl_3 mit NH_4Cl bei 220-240°C im Quarzrohr dargestellt.

Graphit wurde spektralrein in Form von Stäben und Scheibchen von der Fa. Ringsdorff Werke GmbH, Bonn-Bad Godesberg bezogen.

Vanadium wurde in Form von Spänen in der Qualität puriss. von der Fa. K. Roth, Karlsruhe geliefert.

7.Versuche 1 - 28

Versuch 1

Zweck: Die in Abschnitt 5.4. beschriebene Apparatur sollte in einem Orientierungsversuch getestet werden.

Durchführung: Nach Einfüllen der beiden Reaktanden unter H_2 wurde mit fl. N_2 eingefroren und ein HV angelegt. Der Substratzylinder wurde anschließend geheizt und die Vorratsfallen aufgetaut.

Substrattemperatur: 1150-1090°C, fallend

Temp. des BBr_3 : 20°C

Dampfdruck des BBr_3 : 0.5 Torr

Temp. des TiJ_4 : 20°C

Dampfdr. des TiJ_4 : 0.0025 Torr

Molverhältnis $BBr_3:TiJ_4$: 200:1

Pyrolysedauer: 50 min, Abbruch wegen Glimmentladungen

Phase: dünne, mikrokrist.

Schicht von β -Bor:

Dichte: 2.32 gcm⁻³.

Kristallinität: mikrokristallin

Versuch 2

Zweck: Die in Abschnitt 5.3. beschriebene Apparatur zur Kopyrolyse von $BBr_3/TiJ_4/H_2$ -Gemischen sollte getestet werden.

Substrattemperatur: 1100°C

Temp. des BBr_3 : 17°C

Dampfdr. des BBr_3 : 50 Torr

Temp. des TiJ_4 : 132°C

Dampfdr. des TiJ_4 : 1 Torr

H_2 -Geschw. 1.3 l/h

Mol% H_2 i. Syntheseg.: 93.268

Mol% BBr_3 i. ": 6.6

Mol% TiJ_4 i. ": 0.132

Molverhältnis $BBr_3:TiJ_4$: 50:1

Pyrolysdauer: 6 Std.

Aussehen: schwarze, blättchen- und baumförmige Kristalle

Phase: TiB_2

Kristallinität: grob- und einkristallin

Versuch 3

Zweck: Unterdrückung der Entstehung von TiB_2 durch Dampfdrucksenkung von TiJ_4

Substrattemperatur: 1100°C

Temp. des BBr_3 : 15.9°C

Dampfdr. des BBr_3 : 47 Torr

Temp. des TiJ_4 : 77°C

Dampfdr. des TiJ_4 : 0.1 Torr

H_2 -geschw.: 1.4 l/h

Mol% H_2 i. Synth. 93.837

Mol% BBr_3 i. ": 6.15

Mol% TiJ_4 i. ": 0.013

Molverhältnis $BBr_3:TiJ_4$: 470:1

Pyrolysdauer: 4 Std.

Aussehen: schwarz, metallisch glänzend

Ti-Gehalt: 11.9 Gew%

Dichte: 2.575-2.585 gcm⁻³

Phase: tetragonales

(B_{12})₄B₂Ti_{1.52}

Kristallinität: mikro- bis grobkristallin

Wiederholungen führten zu

5-10% TiB_2 neben tetr. Ti-Borid

Versuch 4

Zweck: reine BBr_3/H_2 -Pyrolyse

Substrattemperatur: 1100°C

Temp. des BBr_3 : 15.9°C

Dampfdr. des BBr_3 : 47 Torr

H_2 -Geschw.: 1.4 l/h

Mol% H_2 i. Synth. 93.8

Mol% BBr_3 i. ": 6.2

Pyrolysedauer: 2 Std.

Aussehen: graue Warzen

Dichte: 2.34 gcm⁻³

Phase: β -Bor

Kristallinität: mikrokristallin,

mäßige Qualität

Versuch 5

Zweck: Darstellung einer Ti-reicheren tetragonalen Phase
Substrattemperatur: 1100°C
Temp. des BBr₃: 15.9°C
Dampfd. des BBr₃: 47 Torr
Temp. des TiJ₄: 84°C
Dampfd. des TiJ₄: 0.15 Torr
H₂-Geschw. 1.6 l/h
Mol% H₂ i. Synth. 93.78
Mol% BBr₃ i. " 6.2
Mol% TiJ₄ i. " 0.02
Molverhältnis BBr₃:TiJ₄= 43:1
Pyrolysedauer: 4 Std
Aussehen: inhomogen, teils metallisch glänzend, teils Bäumchen
Phasen: a) I-tetragonales Titanborid 5-10%
 b) TiB₂ (Bäumchen) 90-95%
Dichte: a) 2.65-2.66 gcm⁻³
 b) nicht bestimmt
Titangehalt von a) 14.4 Gew% (analytisch)
Kristallinität: a) mikro- bis grobkristallin
 b) grobkristallin

Versuch 6

Zweck: Wiederholung von Versuch 3 bei 1200°C
Substrattemperatur: 1200°C
Temp. des BBr₃: 15.9°C
Dampfd. des BBr₃: 47 Torr
Temp. des TiJ₄: 79°C
Dampfd. des TiJ₄: 0.115 Torr
H₂-Geschw. 1.4 l/h
Mol% H₂ i. Synth. 93.785
Mol% BBr₃ i. " 6.2
Mol% TiJ₄ i. " 0.015
Molverhältnis BBr₃:TiJ₄= 413:1
Pyrolysedauer: 2 Std
Aussehen: inhomogen, teils stark zerklüftet (Bäumchen), teils amorph
Phasen: a) TiB₂ (Bäumchen)
 b) borreiche amorphe Phase
Dichte: Mischdichte von a) und b) 2.81
Kristallinität: a) grobkristallin
 b) amorph

Versuch 6a

Zweck: Wiederholung von Versuch 3 bei 1050°C
Substrattemperatur: 1050°C
Temp. des BBr₃: 15.9°C
Dampfd. des BBr₃: 47 Torr
Temp. des TiJ₄: 79°C
Dampfd. des TiJ₄: 0.115 Torr
H₂-Geschw. 1.4 l/h
Mol% H₂ i. Synth. 93.785
Mol% BBr₃ i. " 6.2
Mol% TiJ₄ i. " 0.015
Molverhältn. BBr₃:TiJ₄= 413:1
Pyrolysedauer: 2 Std
Aussehen: stark zerklüftet, Bäumchen
Phase: TiB₂, kein Hinweis auf I-tetrag. Titanborid
Dichte: nicht bestimmt
Kristallinität: grobkristallin

Versuch 7

Zweck: Molverhältnis zwischen dem des Versuchs 3 und dem des Versuchs 5
Substrattemperatur: 1100°C
Temp. des BBr₃: 15.9°C
Dampfd. des BBr₃: 47 Torr
Temp. des TiJ₄: 79°C
Dampfd. des TiJ₄: 0.115 Torr
H₂-Geschw. 1.4 l/h
Mol% H₂ i. Synth. 93.785
Mol% BBr₃ i. " 6.2
Mol% TiJ₄ i. " 0.015
Molverhältn. BBr₃:TiJ₄= 413:1
Pyrolysedauer: 1 Std
Aussehen: metallisch glänzende Bereiche neben Bäumchen
Phasen: a) I-tetrag. Titanborid ca. 50-60%
 b) TiB₂ ca. 40-50%
Dichte: a) 2.67-2.62 g/cm³
 b) nicht bestimmt
Titangehalt: a) 13.0 Gew% (analytisch) (B₁₂)₄B₂Ti_{1.70}
Kristallinität: a) mikro- bis grobkrist.
 b) grobkrist.

Versuch 8

Zweck: Umschlagen der tetrag. Struktur in β -Bor
Substrattemperatur: 1100°C
Temp. des BBr_3 : 19°C
Dampfd. des BBr_3 55 Torr
Temp. des TiJ_4 77°C
Dampfd. des TiJ_4 0.1 Torr
 H_2 -Geschw. 1.4 l/h
Mol% H_2 i. Synth. 92.787
Mol% BBr_3 i. " 7.2
Mol% TiJ_4 i. " 0.013
Molverhältnis. BBr_3 : TiJ_4 = 550:1
Pyrolysedauer: 0.75 Std
Aussehen: inhomogen, teils graue Warzen, größtenteils metallisch glänzend
Phasen: a) I-tetrag. Ti-Borid 85-95%
 b) β -Bor 5-15%
Titangehalt aus der Dichte a):
10.0 Gew% = (B_{12}) $_4\text{B}_2\text{Ti}$ 1.26
Dichte: a) 2.52-2.53 gcm⁻³
 b) 2.35-2.36 gcm⁻³
Kristallinität: a) mikro- bis grobkristallin
 b) mikrokristallin, mäßige Qualität

Versuch 10

Zweck: Resistenz von BN gegen TiCl_4/H_2 -Gemische
Substrattemperatur: 1150-1310-1150°C
Temp. des TiCl_4 40°C
Dampfd. des TiCl_4 25 Torr
 H_2 -Geschw. 10 l/h
Mol% H_2 i. Synthesegas: 96.7
Mol% TiCl_4 im " 3.3
Pyrolysedauer 15 min
Aussehen: goldgelb, homogen, BN war verschwunden
Dichte: nicht bestimmt
Phase: TiN , mit deutlich aufgeweiteter Elementarzelle, nicht identisch mit der bekannten Phase TiBN
Kristallinität: mikrokristallin
 Dieser Versuch war streng reproduzierbar.

Versuch 9

Zweck: wie Versuch 8
Substrattemperatur: 1100°C
Temp. des BBr_3 23°C
Dampfd. des BBr_3 65 Torr
Temp. des TiJ_4 77°C
Dampfd. des TiJ_4 0.1 Torr
 H_2 -Geschw. 1.4 l/h
Mol% H_2 i. Synth. 91.487
Mol% BBr_3 i. " 8.5
Mol% TiJ_4 i. " 0.013
Molverhältnis. BBr_3 : TiJ_4 = 650:1
Pyrolysedauer: 0.75 Std
Aussehen: mattgraue Abscheidung, etwas metallisch glänzendes Material
Phasen: a) I-tetrag. Ti-Borid 0-5%
 b) β -Bor 95-100%
Titangehalt von a): nicht bestimmbar
Dichte: Mischdichte von a) und b): 2.36 gcm⁻³
Kristallinität: mikrokristallin, etwas grobkristallin, mäßige Qualität

Versuch 11

Zweck: Darstellung von TiC durch Pyrolyse von TiCl_4/H_2 an Graphitsubstraten
Substrattemperatur: 1150-1170°C
Temp. des TiCl_4 23°C
Dampfd. des TiCl_4 13 Torr
 H_2 -Geschw. 10 l/h
Mol% H_2 im Synthesegas: 98.3
Mol% TiCl_4 im " 1.7
Pyrolysedauer 1.5 St
Aussehen: dünne, weisse Abscheidung, fest mit dem Graphituntergrund verwachsen
Dichte: nicht bestimmbar
Phase: TiC , kein Unterschied zu den Literaturdaten

Kristallinität: mikrokristallin

Versuch 12

<u>Zweck:</u> reine BCl_3/H_2 -Pyrolyse unter Kopyrolysebedingungen	
<u>Substrattemperatur:</u>	1150°C
<u>Temp. des BCl_3:</u>	-45°C
<u>Dampfd. des BCl_3:</u>	85 Torr
<u>H_2-Geschwindigkeit:</u>	3 l/h
<u>Mol% H_2 im Synthesegas</u>	93.5
<u>Mol% BCl_3 im "</u>	6.5
<u>Pyrolysedauer:</u>	1 Std
<u>Aussehen:</u> homogene, graue, warzenförmige Abscheidung	
<u>Phase:</u> β -Bor	
<u>Dichte:</u> 2.32 gcm^{-3}	
<u>Kristallinität:</u> mikrokristallin	
<u>mäßige Qualität</u>	

Versuch 13

<u>Zweck:</u> Vorversuch mit kleinem Molverhältnis $\text{BCl}_3:\text{TiCl}_4$	
<u>Substrattemperatur:</u>	1150°C
<u>Temp. des BCl_3:</u>	-52°C
<u>Dampfd. des BCl_3:</u>	29.5 Torr
<u>Temp. des TiCl_4:</u>	0°C
<u>Dampfd. des TiCl_4:</u>	2.7 Torr
<u>H_2-Geschw.:</u>	je 1.5 l/h
<u>Mol% H_2 im Syntheseg.</u>	95.75
<u>Mol% BCl_3 im "</u>	3.90
<u>Mol% TiCl_4 im "</u>	0.35
<u>Molverhältn. $\text{BCl}_3:\text{TiCl}_4$:</u>	11:1
<u>Pyrolysedauer</u>	60 min
<u>Kopyrolysedauer</u>	50 min
<u>Aussehen:</u> inhomogen, teils stark glänzend, teils Bäumchen	
<u>Phasen:</u> I-tetrag. Ti-Borid ca.	
a) 30%	
b) TiB_2 (Bäumchen) ca. 70%	
<u>Ti-Gehalt</u> aus der Dichte berechnet, da nicht genug TiB_2 -freies Material isolierbar:	
14.4 Gew% = $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{Ti}_{1.93}$	
<u>Dichte:</u> a) 2.65-2.66 gcm^{-3}	
b) nicht bestimmt	
<u>Kristallinität:</u> a) mikrokrist.	
b) grobkristallin	

Versuch 14

<u>Zweck:</u> Unterdrückung der TiB_2 -Bildung	
<u>Substrattemperatur:</u>	1150°C
<u>Temp. des BCl_3:</u>	-64°C
<u>Dampfd. des BCl_3:</u>	14.5 Torr
<u>Temp. des TiCl_4:</u>	-24°C
<u>Dampfd. des TiCl_4:</u>	0.5 Torr
<u>H_2-Geschw.</u>	je 1.5 l/h
<u>Mol% H_2 im Synthesegas</u>	98.034
<u>Mol% BCl_3 im "</u>	1.900
<u>Mol% TiCl_4 im "</u>	0.066
<u>Molverhältnis $\text{BCl}_3:\text{TiCl}_4$:</u>	29:1
<u>Pyrolysedauer:</u>	2 Std
<u>Kopyrolysedauer:</u>	1 Std 50min
<u>Aussehen:</u> schwarz, stark reflektierend, mit Einkristallen, wenig Bäumchen	
<u>Phasen:</u> a) I-tetrag. Ti-Borid ca. 95-100%	
b) TiB_2 ca. 0 - 5%	
<u>Ti-Gehalt</u> (analytisch) 14.4 Gew%	
<u>B-Gehalt</u> (analytisch) 11.3 Gew%	
beides bezogen auf a)	

Versuch 15

<u>Zweck:</u> Wiederholung von V. 14 mit höherem Molverhältnis	
<u>Substrattemperatur:</u>	1150°C
<u>Temp. des BCl_3:</u>	-60°C
<u>Dampfd. des BCl_3:</u>	18 Torr
<u>Temp. des TiCl_4:</u>	-35°C
<u>Dampfdruck des TiCl_4:</u>	0.2 Torr
<u>H_2-Geschw.</u>	je 1.5 l/h
<u>Mol% H_2 im Synthesegas</u>	97.604
<u>Mol% BCl_3 im "</u>	2.370
<u>Mol% TiCl_4 im "</u>	0.026
<u>Molverhältnis $\text{BCl}_3:\text{TiCl}_4$:</u>	90:1
<u>Pyrolysedauer:</u>	2.25 Std
<u>Kopyrolysedauer:</u>	2 Std 5 min
<u>Aussehen:</u> schwarz, stark reflektierend, fast keine Bäumchen, mit Einkristallen	
<u>Phasen:</u> a) I-tetrag. Ti-Borid ca. 98-100%	
b) TiB_2 ca. 2 - 0%	
<u>Titangehalt</u> (analytisch) 13.5 Gew%	
<u>B-Gehalt</u> (analytisch) 86.3 Gew%	
beides bezogen auf a)	

Fortsetzung der Tabellen nächste Seite

Fortsetzung der Versuch 14 und 15

<u>Dichte:</u> a) 2.65-2.66 gcm ⁻³ (grobkristalline Bruchstücke) 2.65-2.67 gcm ⁻³ (Einkristalle) b) nicht bestimmt <u>Kristallinität:</u> a) mikro- bis grobkristallin, Zwillinge, Zwillingswinkel 36°52' b) grobkristallin	<u>Dichte:</u> a) 2.62-2.63 gcm ⁻³ (Einkristalle) b) nicht bestimmt <u>Kristallinität:</u> mikro- bis grobkristallin, Zwillinge, Zwillingswinkel 36°52' b) grobkristallin
---	--

Versuch 16

<u>Zweck:</u> Wiederholung von 14 mit geringer Modifizierung <u>Substrattemperatur:</u> 1150°C <u>Temp. des BCl₃</u> -60°C <u>Dampfdr. des BCl₃</u> 18 Torr <u>Temp. des TiCl₄</u> -27.5°C <u>Dampfdr. des TiCl₄</u> 0.4 Torr <u>H₂-Geschw.</u> je 1.5 l/h <u>Mol% H₂ im Synthesegas</u> 97.577 <u>Mol% BCl₃ im "</u> 2.370 <u>Mol% TiCl₄ im "</u> 0.053 <u>Molverhältnis BCl₃:TiCl₄</u> = 45:1 <u>Pyrolysedauer</u> 3.5 Std <u>Koppyrolysedauer</u> 3 Std 20min <u>Aussehen:</u> Dunkle, stark reflek- tierende Abscheidung <u>Phase:</u> I-tetragonales Ti-Borid (B ₁₂) ₄ B ₂ Ti 1.81 100 % <u>Ti-Gehalt(analyt.)</u> 13.8 Gew% <u>B-Gehalt(analyt.)</u> 86.0 Gew% <u>Dichte:</u> 2.635-2.650 gcm ⁻³ (Ein- kristalle, Zwillinge, Zwillings- winkel 36°52' und 28° <u>Kristallinität:</u> grobkristallin mit Einkristallen
--

Versuch 17

<u>Zweck:</u> Wiederholung von 14 mit geringer Modifizierung <u>Substrattemperatur:</u> 1150°C <u>Temp. des BCl₃</u> -50°C <u>Dampfdr. des BCl₃</u> 36 Torr <u>Temp. des TiCl₄</u> -20°C <u>Dampfdr. des TiCl₄</u> 0.7 Torr <u>H₂-Geschw.</u> je 1.5 l/h <u>Mol% H₂ im Synthesegas</u> 95.158 <u>Mol% BCl₃ im "</u> 4.750 <u>Mol% TiCl₄ im "</u> 0.092 <u>Molverhältnis BCl₃:TiCl₄</u> = 51.5:1 <u>Pyrolysedauer</u> 7 Std <u>Koppyrolysedauer</u> 6 Std 50 min <u>Aussehen:</u> große, dunkle Kristall- haufen, teilweise darauf Bäum- chen (am Rand) <u>Phasen:</u> a) I-tetrag. Ti-Borid (B ₁₂) ₄ B ₂ Ti 0.83 90-95 % b) TiB ₂ 5-10 % <u>Ti-Gehalt(analyt.)</u> 14.0 Gew% <u>B-Gehalt(analyt.)</u> 85.7 Gew% <u>Dichte:</u> 2.63 - 2.65 gcm ⁻³ von a) (Zwillinge 36°52') b) nicht bestimmt <u>Kristallinität:</u> a) grobkristallin mit Einkristallen b) grobkristallin

Versuch 18

<u>Zweck:</u> Substrattemperaturer- höhung auf 1250°C <u>Substrattemperatur:</u> 1250°C <u>Temp. des BCl₃</u> -64°C <u>Dampfdr. des BCl₃</u> 14.5 Torr <u>Temp. des TiCl₄</u> -30°C <u>Dampfdr. des TiCl₄</u> 0.3 Torr <u>H₂-Geschw.</u> je 1.5 l/h <u>Mol% H₂ im Synthesegas</u> 98.06 <u>Mol% BCl₃ im "</u> 1.90 <u>Mol% TiCl₄ im "</u> 0.04 <u>Molverhältnis BCl₃:TiCl₄</u> 48:1
--

Versuch 19

<u>Zweck:</u> Substrattemperaturer- höhung auf 1350°C <u>Substrattemperatur:</u> 1350°C <u>Temp. des BCl₃</u> -64°C <u>Dampfdr. des BCl₃</u> 14.5 Torr <u>Temp. des TiCl₄</u> -30°C <u>Dampfdr. des TiCl₄</u> 0.3 Torr <u>H₂-Geschw.</u> je 1.5 l/h <u>Mol% H₂ im Synthesegas</u> 98.06 <u>Mol% BCl₃ im "</u> 1.90 <u>Mol% TiCl₄ im "</u> 0.04 <u>Molverhältnis BCl₃:TiCl₄</u> = 48:1
--

Fortsetzung der Tabellen der Versuche 18-19

<u>Pyrolysedauer:</u>	1 Std	<u>Pyrolysedauer:</u>	40 min
<u>Kopyrolysedauer:</u>	50 min	<u>Kopyrolysedauer:</u>	30 min
<u>Aussehen:</u>	teils dunkel, stark reflektierend, teils knollenartige Gebilde	<u>Aussehen:</u>	graue, mattglänzende dünne Schicht, warzenartige Knollen, homogen
<u>Phasen:</u>	a) I-tetrag. Ti-Borid	<u>Phasen:</u>	a) TiB_2
$(B_{12})_4B_2Ti_{1.46}$	ca. 60%	b)	amorphe borreiche Phase
b) TiB_2	ca. 40%		
mechanisch schwertrennbar			
<u>Ti-Gehalt</u> von a) aus der Dichte berechnet:			
	11.4%		
<u>Dichte:</u>	a) 2.56-2.57 gcm ⁻³	<u>Dichte:</u>	Mischdichte von a) und b) in der Nähe von 2.81 gcm ⁻³
<u>Kristallinität:</u>	a) mikro- bis grobkristallin	<u>Kristallinität:</u>	a) mikrokristallin
	b) mikrokristallin		b) amorph

Versuch 20

<u>Zweck:</u>	Substrattemperatursenkung auf 1050°C
<u>Substrattemperatur:</u>	1050°C
<u>Temp. BCl_3</u>	-64°C
<u>Dampfdr. des BCl_3</u>	14.5 Torr
<u>Temp. des $TiCl_4$</u>	-30°C
<u>Dampfdr. des $TiCl_4$</u>	0.3 Torr
<u>H_2-Geschw.</u>	je 1.5 l/h
<u>Mol% H_2 im Synthesegas</u>	98.06
<u>Mol% BCl_3 im "</u>	1.90
<u>Mol% $TiCl_4$ im "</u>	0.04
<u>Molverhältnis $BCl_3:TiCl_4$</u>	=48:1
<u>Pyrolysedauer</u>	85 min
<u>Kopyrolysedauer</u>	75 min
<u>Aussehen:</u>	dünne, mattglänzende, graue Abscheidung
<u>Phase:</u>	TiB_2
<u>Dichte:</u>	nicht bestimmt
<u>Kristallinität:</u>	mikrokristallin

Versuch 22

<u>Zweck:</u>	Erhöhung der Substrattemperatur sollte zur kristallinen Abscheidung der amorphen Phase führen
<u>Substrattemperatur:</u>	1255°C
<u>Temp. des BCl_3</u>	-45°C
<u>Dampfdr. des BCl_3</u>	48 Torr
<u>Temp. des VCl_4</u>	-20°C
<u>Dampfdr. des VCl_4</u>	0.5 Torr

Versuch 21

<u>Zweck:</u>	Substrattemperatur 1150°C, Parameter ähnlich Versuch 17, jedoch VCl_4 statt $TiCl_4$
<u>Substrattemperatur:</u>	1150°C
<u>Temp. des BCl_3</u>	-50°C
<u>Dampfdruck des BCl_3</u>	36 Torr
<u>Temp. des VCl_4</u>	-20°C
<u>Dampfdr. des VCl_4</u>	0.5 Torr
<u>H_2-Geschw.</u>	je 1.5 l/h
<u>Mol% H_2 im Synthesegas</u>	95.194
<u>Mol% BCl_3 im "</u>	4.740
<u>Mol% VCl_4 im "</u>	0.066
<u>Molverhältnis $BCl_3:VCl_4$</u>	= 72:1
<u>Pyrolysedauer</u>	55 min
<u>Kopyrolysedauer</u>	45 min
<u>Aussehen:</u>	grau, teils Bäumchen, teils warzenförmig
<u>Phasen:</u>	a) VB_2
	b) amorphe borreiche Phase
<u>Dichte:</u>	Mischdichte aus a) und b) 2.81
<u>Kristallinität:</u>	a) mikro- bis grobkristallin b) amorph

Versuch 23

<u>Zweck:</u>	Dampfdrucksteigerung der B-Komponente, Temperatur des Substrates 1150°C
<u>Substrattemperatur:</u>	1150°C
<u>Temp. des BCl_3</u>	-25°C
<u>Dampfdr. des BCl_3</u>	140 Torr
<u>Temp. des VCl_4</u>	-20°C
<u>Dampfdr. des VCl_4</u>	0.5 Torr

Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung der Tabellen der Versuche 22 - 23

<u>H₂-Geschwindigkeit</u> je 1.5 l/h <u>Mol% H₂ im Synthesegas</u> 93.634 <u>Mol% BCl₃ im "</u> 6.300 <u>Mol% VCl₄ im "</u> 0.066 <u>Molverhältnis BCl₃:VCl₄ =</u> 96:1 <u>Pyrolysedauer</u> 2 Std 10 min <u>Koppyrolysedauer</u> 2 Std <u>Aussehen:</u> homogene, graue, warzenförmige Abscheidung <u>Phasen:</u> a) VB ₂ b) amorphe borreiche Phase	<u>H₂-Geschw.</u> je 1.5 l/h <u>Mol% H₂ im Synthesegas</u> 81.534 <u>Mol% BCl₃ im "</u> 18.400 <u>Mol% VCl₄ im "</u> 0.066 <u>Molverhältnis BCl₃:VCl₄ =</u> 280:1 <u>Pyrolysedauer</u> 75 min <u>Koppyrolysedauer</u> 65 min <u>Aussehen:</u> dunkle, stark reflektierende Abscheidung, homogen <u>Phase:</u> I-tetrag. V-Borid 100% (B ₁₂) ₄ B ₂ V _{1.85} <u>V-Gehalt(analyt.)</u> 14.7 Gew% <u>B-Gehalt(analytisch)</u> 85.0 Gew% <u>Dichte:</u> 2.66 - 2.68 gcm ⁻³ <u>Kristallinität:</u> grobkristallin, teils Einkristalle
<u>Dichte:</u> Mischdichte von a) und b): 2.81 gcm ⁻³ <u>Kristallinität:</u> a) mikrokristallin, b) amorph	<u>Kristallinität:</u> grobkristallin, teils Einkristalle

Versuch 24

Versuch 25

<u>Zweck:</u> Reproduzierbarkeit von Versuch 23 sollte bewiesen werden <u>Substrattemperatur:</u> 1150°C <u>Temp. des BCl₃</u> -28°C <u>Dampfdr. des BCl₃</u> 125 Torr <u>Temp. des VCl₄</u> -20°C <u>Dampfdr. des VCl₄</u> 0.5 Torr <u>H₂-Geschw.</u> je 1.5 l/h <u>Mol% H₂ im Synthesegas</u> 83.434 <u>Mol% BCl₃ im "</u> 16.500 <u>Mol% VCl₄ im "</u> 0.066 <u>Molverhältnis BCl₃:VCl₄ =</u> 250:1 <u>Pyrolysedauer:</u> 70 min <u>Koppyrolysedauer:</u> 60 min <u>Aussehen:</u> grau-schwarz, stark reflektierend, homogen <u>Phase:</u> I-tetrag. V-Borid (B ₁₂) ₄ B ₂ V _{1.87} ca 100% <u>V-Gehalt(analyt.)</u> Gew% 14.9 <u>Dichte:</u> 2.675-2.680 gcm ⁻³ <u>Kristallinität:</u> grobkristallin kleine Einkristalle am Rand	<u>Zweck:</u> Wiederholung von 24, bei Senkung des Molverhältnisses <u>Substrattemperatur:</u> 1150°C <u>Temp. des BCl₃</u> -32°C <u>Dampfdr. des BCl₃</u> 100 Torr <u>Temp. des VCl₄</u> -20°C <u>Dampfdr. des VCl₄</u> 0.5 Torr <u>H₂-Geschw.</u> je 1.5 l/h <u>Mol% H₂ im Synthesegas</u> 86.734 <u>Mol% BCl₃ im "</u> 13.200 <u>Mol% VCl₄ im "</u> 0.066 <u>Molverhältnis BCl₃:VCl₄ =</u> 200:1 <u>Pyrolysedauer:</u> 70 min <u>Koppyrolysedauer:</u> 60 min <u>Aussehen:</u> dunkle, stark reflektierende Abscheidung, wenige Warzen <u>Phasen:</u> a) I-tetrag. V-Borid (B ₁₂) ₄ B ₂ V _{1.88} ca. 90% b) VB ₂ ca. 10% <u>V-Gehalt von a)</u> 15.0 Gew% (analytisch) <u>Dichte:</u> a) 2.675-2.685 gcm ⁻³ b) nicht bestimmt <u>Kristallinität:</u> grobkristallin, Einkristalle = a) b) mikrokristallin
---	---

Versuch 26

<u>Zweck:</u> Erhöhung des Molverhältnisses	
<u>Substrattemperatur:</u>	1150°C
<u>Temp. des BCl₃</u>	-23°C
<u>Dampfd. des BCl₃</u>	158 Torr
<u>Temp. des VCl₄</u>	-20°C
<u>Dampfd. des VCl₄</u>	0.5 Torr
<u>H₂-Geschw.</u>	je 1.5 l/h
<u>Mol% H₂ im Synthesegas</u>	79.134
<u>Mol% BCl₃ im "</u>	20.800
<u>Mol% VCl₄ im "</u>	0.066
<u>Molverhältnis BCl₃:VCl₄</u>	= 316:1
<u>Aussehen:</u> dunkles, stark reflektierendes Produkt	
<u>Phase:</u> I-tetrag. V-Borid	
<u>(B₁₂)₄B₂V_{1.31}</u>	ca.100%
<u>Pyrolysedauer:</u>	60 min
<u>Kopyrolysedauer:</u>	50 min
<u>Dichte:</u> 2.55-2.56 gcm ⁻³ (!)	
<u>V-Gehalt(durchschnittlich)</u> aus der Durchschnittsdichte berechnet: 11.0 Gew%	
<u>Kristallinität:</u> grobkristallin, keine Einkristalle	
VCl ₄ -Zufuhr vermutlich nach einiger Zeit verstopft, daher geringere Dichte und V-Gehalt als bei Versuch 26a	

Versuch 26 a

<u>Zweck:</u> Wiederholung von 26	
<u>Substrattemperatur:</u>	1150°C
<u>Temp. des BCl₃</u>	-23°C
<u>Dampfd. des BCl₃</u>	158 Torr
<u>Temp. des VCl₄</u>	-20°C
<u>Dampfd. des VCl₄</u>	0.5 Torr
<u>H₂-Geschw.</u>	je 1.5 l/h
<u>Mol% H₂ im Synthesegas</u>	79.134
<u>Mol% BCl₃ im Synth.</u>	20.800
<u>Mol% VCl₄ im "</u>	0.066
<u>Molverhältnis BCl₃:VCl₄</u>	= 316:1
<u>Aussehen:</u> dunkles, stark glänzendes Material	
<u>Phase:</u> I-tetrag. V- Borid	
<u>(B₁₂)₄B₂V_{1.54}</u>	ca.100%
<u>Pyrolysedauer:</u>	70 min
<u>Kopyrolysedauer:</u>	60 min
<u>Dichte:</u> 2.60-2.61 gcm ⁻³ (!)	
<u>V-Gehalt(analyt.)</u>	12.6 Gew%
<u>Kristallinität:</u> grobkristallin, kleine Einkristalle	

Versuch 27

<u>Zweck:</u> Substrattemperaturerhöhung auf 1200°C	
<u>Substrattemperatur:</u>	1200°C
<u>Temp. des BCl₃</u>	-25°C
<u>Dampfd. des BCl₃</u>	140 Torr
<u>Temp. des VCl₄</u>	-20°C
<u>Dampfd. des VCl₄</u>	0.5 Torr
<u>H₂-Geschw.</u>	je 1.5 l/h
<u>Mol% H₂ im Synthesegas</u>	81.534
<u>Mol% BCl₃ im Syntheseg.</u>	18.400
<u>Mol% VCl₄ im "</u>	0.066
<u>Molverhältnis BCl₃:VCl₄</u>	= 280:1
<u>Pyrolysedauer:</u>	75 min
<u>Kopyrolysedauer:</u>	65 min
<u>Aussehen:</u> dunkle, stark reflektierende Abscheidung, homogen	
<u>Phase:</u> I-tetrag. V-Borid	
<u>(B₁₂)₄B₂V_{1.75}</u>	ca.100%
<u>V-Gehalt(analyt.)</u>	14.1 Gew%
<u>Dichte:</u> 2.645-2.655 gcm ⁻³	
<u>Kristallinität:</u> grobkristallin Einkristalle teils sehr guter Qualität	

Versuch 28

<u>Zweck:</u> Substrattemperaturerhöhung auf 1232°C	
<u>Substrattemperatur:</u>	1232°C
<u>Temp. des BCl₃</u>	-26°C
<u>Dampfd. des BCl₃</u>	155 Torr
<u>Temp. des VCl₄</u>	-20°C
<u>Dampfd. des VCl₄</u>	0.5 Torr
<u>H₂-Geschw.</u>	je 1.5 l/h
<u>Mol% H₂ im Synthesegas</u>	82.134
<u>Mol% BCl₃ im "</u>	17.800
<u>Mol% VCl₄ im "</u>	0.066
<u>Molverhältnis BCl₃:VCl₄</u>	= 270:1
<u>Pyrolysedauer:</u>	75 min
<u>Kopyrolysedauer:</u>	65 min
<u>Aussehen:</u> dunkle, stark reflektierende Abscheidung, homogen	
<u>Phase:</u> I-tetrag. V-Borid	
<u>(B₁₂)₄B₂V_{1.54}</u>	ca.100%
<u>V-Gehalt(analyt.)</u>	12.6 Gew%
<u>Dichte:</u> 2.60-2.61 gcm ⁻³	
<u>Kristallinität:</u> grobkristallin sehr vereinzelt Einkristalle	

8. Anhang

Tabellen der ϑ -Werte aller dargestellten Phasen

Tabelle 21 Titandiborid TiB_2

Literaturdaten (127) aus Diffraktometermessung

Nr.	I_{beob}	ϑ	d_{beob}	d_{Lit}	I_{Lit}	hkl
1	2	13.8	3.229	3.22	20	001
2	5	17.0	2.635	2.62	60	100
3	10	22.25	2.044	2.033	100	101
4	1	28.5	1.614	1.613	13	002
5	4	30.5	1.518	1.514	19	110
6	+	34.0	1.377	1.374	15	102
				1.370	10	111
8	1	36.0	1.310	1.311	7	200
9	2	39.4	1.214	1.215	14	201
10	2	44.25	1.104	1.104	11	112
11	1	49.1	1.019	1.020	12	202
12	2	50.75	0.9946	0.9956	7	103
13	4	54.25	.9450	.9479	9	211
14	-	-	-	.8773	3	113
15	-	-	-	.8746	4	300
16	-	-	-	.8450	6	212, 301
17	-	-	-	.8320	5	203

Raumgruppe $P6/mmm$ $a = 3.028 \text{ \AA}$ $c = 3.228 \text{ \AA}$

Tabelle 22 Vanadiumdiborid VB_2

Literaturwerte aus Diffraktometerdaten (102)

Nr.	I_{beob}	ϑ	d_{beob}	d_{Lit}	I_{Lit}	hkl
1	1	14.6	3.056	3.05	25	001
2	6	17.3	2.590	2.59	70	100
3	10	23.0	1.971	1.976	100	101
4	-	-	-	1.527	7	002
5	2	31.0	1.496	1.497	20	110
6	-	-	-	1.345	7	111
7	-	-	-	1.316	11	102
8	-	-	-	1.298	8	200
9	2	40.0	1.198	1.194	12	201
10	2	45.7	1.076	1.070	11	112
11	-	-	-	0.9890	5	202
12	-	-	-	.9809	6	210
13	-	-	-	.9478	5	103
14	2	55.2	0.9380	.9342	13	211
15	-	-	-	.8652	5	300
16	-	-	-	.8425	2	113
17	-	-	-	.8326	3	301
18	-	-	-	.8256	5	212

Raumgruppe $P6/mmm$ $a = 2.998 \text{ \AA}$ $c = 3.060 \text{ \AA}$

Tabelle 23 R-rhomboedrisches Bor

Literaturwerte aus Einkristalldaten (5)

Nr.	I_{beob}	ϑ_{beob}	d_{beob}	d_{Lit}	I_{Lit}	hkl_{rh}	$HK.L_{\text{hex}}$
1	-	-	-	8.806	1	100	10.1
2	8	5.6	7.895	7.937	40	111	00.3
3	-	-	-	7.415	24	110	01.2
4	2	8.1	5.467	5.472	21	101	11.0
5	10	8.7	5.092	5.041	100	211	10.4
6	8	9.5	4.667	4.648	56	111	02.1
7	6	9.9	4.480	4.505	28	210	11.3
8	-	-	-	4.403	18	200	20.2
9	5	10.3	4.308	4.255	25	221	01.5
10	3	11.2	3.966	3.969	17	222	00.6
11	3	12.0	3.705	3.708	23	220	02.4
12	4	12.5	3.559	3.542	28	201	21.1
13	3	13.0	3.424	3.430	17	211	12.2
14	-	-	-	3.359	2	311	20.5
15	1	13.8	3.229	3.213	1	321	11.6
16	-	-	-	3.202	1	322	10.7
17	-	-	-	3.159	1	211	30.0
18	1	14.6	3.056	3.074	6	310	21.4
19	1	15.3	2.919	2.935	8	300	30.3
						221	03.3
20	7	15.6	2.864	2.863	19	320	12.5
21	-	-	-	2.840	7	332	01.8
22	2	16.2	2.761	2.763	6	331	02.7
23	-	-	-	2.736	9	302	22.0
24	3	16.8	2.665	2.646	9	333	00.9
25	4	17.2	2.605	2.613	17	212	13.1
26	-	-	-	2.587	8	311	22.3
27	-	-	-	2.567	8	301	31.2
28	3	17.7	2.533	2.520	12	422	20.8
29	6	18.1	2.479	2.472	21	411	30.6
						330	03.6
30	-	-	-	2.467	8	401	21.7
31	-	-	-	2.405	17	321	13.4
32	6	18.8	2.390	2.382	9	431	11.9
33	-	-	-	2.360	11	311	40.1
34	4	19.3	2.331	2.324	13	222	04.2
35	-	-	-	2.309	1	433	10.10
36	-	-	-	2.301	2	410	31.5
37	-	-	-	2.289	3	311	12.8
38	-	-	-	2.253	5	420	22.6
39	2	20.5	2.199	2.201	8	400	40.4
40	-	-	-	2.165	2	302	32.1

Raumgruppe

$a=10.14 \text{ \AA}$

$A=10.944 \text{ \AA}$

$R\bar{3}m$

$\alpha=65^{\circ}17'$

$C=23.811 \text{ \AA}$

Tabelle 24 I-tetragonales $(B_{12})_4B_2Ti_{1.87}$. Werte aus Einkristalldaten. Zum Vergleich $B_{48}B_2$ (Einkristalldaten) (7).

Nr	I_{beob}	d_{beob}	d_{Lit}	I_{Lit}	hkl
1	100	7.0	6.249	3	110
2	4	10.0	4.418	100	200
3	42	10.1	4.402	9	011
4	28	11.3	3.937	75	111
5	21	14.3	3.122	-	220
6	20	14.3	3.116	11	211
7	38	16.0	2.793	2	310
8	4	17.6	2.543	10	301
9	-	-	2.534	24	002
10	22	18.4	2.444	75	311
11	75	19.2	2.348	-	112
12	11	20.4	2.207	-	400
13	2	20.4	2.200	19	321
14	24	20.5	2.197	2	202
15	24	21.7	2.081	1	330
16	18	23.0	1.974	2	420
17	29	23.0	1.973	6	411
18	37	23.1	1.967	-	222
19	37	24.2	1.875	1	312
20	2	26.0	1.763	-	322
21	6	26.4	1.732	-	510
22	6	27.5	1.666	5	431
23	19	27.5	1.666	5	501
24	21	27.6	1.663	2	402
25	52	27.7	1.660	-	103
26	5	28.0	1.639	-	530
27	3	28.1	1.635	2	412
28	41	28.2	1.630	6	113
29	17	28.6	1.607	-	332
30	-	-	1.624	1	511
31	23	29.6	1.562	6	440
32	-	-	1.546	2	521
33	17	29.7	1.557	-	422
34	25	29.7	1.552	1	213
35	2	31.2	1.486	-	223
36	10	31.3	1.484	-	331
37	2	31.5	1.472	5	600
38	12	31.7	1.465	-	303
39	44	32.2	1.445	29	313
40	11	32.2	1.445	18	432
41	22	32.6	1.429	1	512
42	28	33.5	1.396	16	620
43	16	33.7	1.390	-	323

Raumgruppe $P4_2/nm$

$a=8.830 \text{ \AA}$

$c=5.072 \text{ \AA}$

Tabelle 25 I-tetragonales (B_{12}) $_4B_2V_{1.53}$. Werte aus Einkristalldaten. Zum Vergleich $B_{48}B_2$ (Einkristalldaten) (7).

Nr	I_{beob}	ϑ_{beob}	d_{beob}	d_{Lit}	I_{Lit}	hkl
1	100	7.1	6.239	6.180	3	110
2	8	10.1	4.414	4.370	100	200
3	50	10.1	4.397	4.384	9	011
4	46	11.3	3.932	3.919	75	111
5	17	14.3	3.117	-	-	220
6	16	14.3	3.112	3.095	11	211
7	32	16.1	2.771	2.764	2	310
8	4	17.6	2.538	2.526	10	301
9	38	18.4	2.443	2.426	75	311
10	50	19.2	2.347	-	-	112
11	9	20.5	2.205	-	-	400
12	5	20.5	2.204	2.187	19	321
13	15	20.5	2.197	2.192	2	202
14	21	21.8	2.078	2.060	1	330
15	17	23.0	1.972	1.954	2	420
16	29	23.0	1.970	1.956	6	411
17	17	23.1	1.966	-	-	222
18	11	23.6	1.923	1.903	9	331
19	18	24.3	1.875	1.868	1	312
20	3	26.0	1.760	-	-	322
21	8	26.5	1.729	-	-	510
22	6	27.6	1.664	-	-	432
23	23	27.6	1.664	1.653	5	501
24	19	27.6	1.663	1.655	2	402
25	15	27.7	1.659	-	-	103
26	3	28.1	1.634	1.626	2	412
27	21	28.2	1.631	1.630	6	113
28	13	28.7	1.605	-	-	332
29	23	29.6	1.559	1.545	6	440
30	11	29.6	1.557	1.546	2	521
31	13	29.7	1.556	-	-	422
32	2	31.6	1.469	1.457	5	600
33	11	32.2	1.448	1.439	18	432
34	34	32.2	1.445	1.441	29	313
35	8	32.6	1.427	1.420	1	413
36	34	33.5	1.394	1.382	16	620
37	6	33.7	1.390	-	-	323

Raumgruppe $P4_2/nm$

$a=8.824 \text{ \AA}$

$c=5.072 \text{ \AA}$

Tabelle 26 Titannitrid TiN mit aufgeweitetem Gitter
Literaturdaten TiN (101).

Nr.	I _{beob}	ν _{beob}	d _{beob}	d _{Lit}	I _{Lit}	hkl
1	8	18.2	2.468	2.44	77	111
2	10	21.1	2.139	2.12	100	200
3	7	30.7	1.510	1.496	56	220
4	3	36.7	1.290	1.277	26	311
5	2	38.6	1.235	1.223	16	222
6	1	46.1	1.069	1.059	7	400
7	2	51.7	0.981	0.972	11	331
8	3	53.6	0.956	0.948	22	420
9	3	61.9	0.873	0.865	21	422
10	3	69.4	0.823	0.816	--	333, 511

Raumgruppe Fm $\bar{3}$ m

a=4.28 Å

9. Literaturverzeichnis

- (1) G. Will, Elektron Technology, 3, 119(1970)
- (2) H. Davy, Phil. Trans., 98, 333(1808)
- (3) J.L. Gay-Lussac und L.J. Thenard, Ann.Chim.Phys.(I), 68, 169(1808)
- (4) E. Weintraub, Trans.Am.Elektrochem.Soc., 16, 165(1909)
- (5) J.L. Hoard und A.E. Newkirk, J.Am.Chem.Soc., 82, 70(1960)
- (6) A.W. Laubengayer, D.T. Hurd, A.E. Newkirk und J.L. Hoard, J.Am.Chem.Soc., 65, 1924(1943)
- (7) J.L. Hoard, R.E. Hughes und D.E. Sands, J.Am.Chem. Soc., 80, 4507(1958)
- (8) E. Amberger, M. Druminski und W. Dietze, J.Less-Common Metals, 14, 466(1968)
- (9) E. Amberger und K. Ploog, J.Less-Common Metals, 23, 21-31(1971)
- (10) J.L. Hoard und R.E. Hughes, in: "The Chemistry of Boron and its Compounds", S.40ff, E.L. Mutteterties, Ed. John Wiley, New York (1967)
- (11) V.I. Matkovich, R.F. Giese Jr. und J. Economy, Z. Kristallogr., 122, 116(1965)
- (12) H.C. Longuet-Higgins und M. de V. Roberts, Proc.Roy. Soc.(London) 230 A, 110(1955)
- (13) W.H. Eberhardt, B. Crawford und W.N. Lipscomb, J.Chem. Phys., 22, 985(1954)
- (14) M.F. Hawthorne und A.R. Pitochelli, J.Am.Chem.Soc., 82, 3228(1960)
- (15) J. Wunderlich und W.N. Lipscomb, J.Am.Chem.Soc., 82, 4427(1960)
- (16) F.W. Glaser, D. Moskowitz und B. Post, J.App.Phys., 24, 731(1953)
- (17) W.N. Lipscomb und D. Britton, J.Chem.Phys., 33, 275(1960)
- (18) B.F. Decker und J.S. Kasper, Acta Cryst., 12, 503(1959)
- (19) M.v.Stackelberg und F. Neumann, Z.Phys.Chem., B19, 314 (1932)
- (20) J.M. Lafferty, J.Applied Phys., 22, 299(1951)
- (21) V.S. Nesphor und G.V. Samsonov, Zhur.Neorg.Khim., 4, 1967(1957)
- (22) = (21)

- (23) L. Andrieux, Ann.Chim.Phys., 12, 423-503(1929)
- (24) F. Bertaut und P. Blum, Compt.Rend., 229, 666(1949)
- (25) A. Zalkin und D.H. Templeton, Acta Cryst., 6, 269(1953)
- (26) = (24)
- (27) B. Post und F.W. Glaser, J.Metals, 4, 631(1952)
- (28) G.V. Sampsonov und L.Y. Markovskii, Uspek.Khim., 25, 190(1956)
- (29) S. LaPlaca, I. Binder und B. Post, J.Inorg.Nucl.Chem., 18, 113(1961)
- (30) B.F. Decker und J.S. Kasper, Acta Cryst, 12, 503(1959)
- (31) L.V. McCarty, J.S. Kasper, N.F. Horn, B.F. Decker u. A.E. Newkirk, J.Am.Chem.Soc., 80, 2592(1958)
- (32) W.L. Robb und L.C. Landauer, Abstracts of Papers, Boston Meeting of Am.Chem.Soc., April 1959, Division of Inorg. Chem., Paper No. 53
- (33) D.E. Sands und J.L. Hoard, J.Am.Chem.Soc., 79, 5582(1957)
- (34) R.E. Hughes, C.H.L. Kennard, D.B. Sullenger, H.A. Weakliem, D.E. Sands und J.L. Hoard, J.Am.Chem.Soc., 85, 362(1963)
- (35) D. Geist, R. Kloss und H. Föllner, Elektron Technology, 3, 109(1970)
- (36) R. Mattes, L. Marosi und H. Neidhard, J. Less-Common Metals, 20, 223(1970)
- (37) F. Wald und R.W. Stormont, J. Less-Common Metals, 9, 423(1965)
- (38) J.L. Hoard, S. Geller und R.E. Hughes, J.Am.Chem.Soc., 73, 1892(1951)
- (39) L. Pauling und B. Kamb, Z.Kristallogr., 112, 472(1959)
- (40) "International Tables for X-Ray Crystallography", Vol.I, Kynoch Press, Birmingham (1962)
- (41) B.F. Decker und J.S. Kasper, Acta Cryst, 13, 1030(1960)
- (42) M. Picon, P. Pichat und J. Cueilleiron, Compt.Rend., 258(24), 5877(1962)
- (43) H. Ito, T. Yanagase und K. Higashi, Nippon Kogyo Kaishi, 78, 667(1962)
- (44) H.J. Becher, Z.anorg.allg.Chem., 306, 266(1960)
- (44 a) H.J. Becher, Z.anorg.allg.Chem., 321, 217(1963)
- (45) H.J. Becher in: "Boron", Vol.2, S.89ff, G.K. Gaulé Ed., Plenum Press, New York, (1965)

- (46) H.J. Becher und H. Neidhard, Acta Cryst, B24,280(1968)
- (47) K. Ploog, H. Schmidt, G. Will, E. Amberger und K.H. Kossubotzki, J.Less-Common Metals,29,161(1972)
- (48) K. Ploog und E. Amberger, J.Less-Common Metals,23,33 (1971)
- (49) M. Druminski, Dissertation, München (1964)
- (50) C.P. Talley, S. LaPlaca und B. Post, Acta Cryst,13, 271(1960)
- (51) C.P. Talley, B. Post und S. LaPlaca in:"Boron-Synthesis, Structure and Properties",S.83, Plenum Press, New York, (1960)
- (52) W. Dietze, Dissertation, München (1964)
- (53) K. Ploog, Dissertation, München (1970)
- (54) C.P. Talley, L.E. Line Jr., Q.D. Overman in Zit. (51) S.94
- (55) J.S. Gillespie, J.Am.Chem.Soc.,88,2423(1966)
- (56) H.A. Lipsitt,Sci.Tech.Aerospace Rept.,4,18,3572(1966) zit. nach CA 67,26775q(1967)
- (57) P.F. Lundquist, M.L. Hammond und H.R. Bragg, J.Applied Phys.,39(11)5152(1968)
- (58) S.M. Richards und J.S. Kasper, Acta Cryst.,B25,237 (1969)
- (59) R. Naslain, J. Etourneau und J.S. Kasper, J.Solid State Chem.,3,101(1971)
- (60) A.U. Seyboldt, Trans.Am.Soc.Metals,52,971(1960)
- (61) B. Post in:"Boron, Metallo-Boron Compounds, and Boranes", R.M. Adams Ed.,New York, Interscience
- (62) P.K. Smith und W.P. Gilles, J.Inorg.Nucl.Chem.,26,1465 (1964)
- (63) H.A. Eick, Inorganic Chemistry,4,1237(1965)
- (64) S. Anderson und T. Lundström, J.Solid State Chem.,2, 603(1970)
- (65) J.L. Hoard, D.B. Sullenger, C.H.L. Kennard und R.E. Hughes, J.Solid State Chem.,1,268(1970)
- (66) P. Ehrlich, Z.Anorg.Chem.,259,1(1949)
- (67) A.A. Palty, H. Margolin und J.P. Nielsen, Trans.Am. Soc.Metals,46,312(1954)
- (68) B.F. Decker und J.S. Kasper,Acta Cryst,7,77(1954)
- (69) B. Post und F.W. Glaser,J.Chem.Phys.,20,1050(1952)

- (70) B. Aronsson, Arkiv Kemi, 16, 379 (1960)
- (71) G.V. Samsonov und L.Y. Markovskii, Usp.Khim., 25, 190 (1956)
- (72) R.J. Macdonald und W.J. Stuart, Acta Cryst., 13, 447 (1960)
- (73) W.P. Pearson, "Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys", Pergamon Press, New York, (1958)
- (74) B. Post, F.W. Glaser und D. Moskowitz, Acta Met., 2, 20 (1954)
- (75) P. Schwarzkopf und R. Kieffer, "Refractory Hard Metals", Macmillan, New York (1953)
- (76) R.G. Fenish, Trans.Met.Soc., AIME, 236, 804 (1966)
- (77) H.M. Greenhouse, O.E. Accountius und H.H. Sisler, J. Am.Chem.Soc., 73, 5086 (1951)
- (78) H. Kudielka, H. Novotny und G. Findeisen, Mh.Chem., 88, 1048 (1957)
- (79) D. Moskowitz, J.Metals, 8, 1325 (1956)
- (80) H. Blumenthal, J.Am.Chem.Soc., 74, 2942 (1952)
- (81) H. Novotny und A. Wittmann, Mh.Chem., 89, 220 (1958)
- (82) G.F. Hardy und J.K. Hulm, Phys.Rev., 93, 1004 (1954)
- (83) W.H. Zachariasen, Acta Cryst., 2, 94 (1949)
- (84) S. Andersson und T. Lundström, Acta Chem.Scand., 22, 3103 (1968)
- (85) V.A. Epel'baum, N.G. Sevast'yanov, M.A. Gurevich und G.S. Zhdanov, J.Struct.Chem.(USSR)(Engl.Transl.), 1, 55 (1960)
- (86) L. Pauling, "The Nature of The Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, New York (1960)
- (87) S. Andersson, Acta Chem.Scand., 23, 687 (1969)
- (88) R. Fruchart und A. Michel, Compt.Rend., 251, 2953 (1960)
- (89) G. Hägg, Z.physik.Chem., B2, 33 (1931)
- (90) V.I. Matcovich und J. Economy, Acta Cryst., B26, 616 (1970)
- (91) H. Schmidt, Dissertation, München (1972)
- (92) A.E. van Arkel und J.H. de Boer, Z.anorg.allg.Chem., 148, 345 (1925)
- (93) S.Mierzejewska und T. Niemyski, J.Less-Common Metals, 10, 33 (1966)
- (71 a) G.V. Samsonov, Usp.Khim., 28, 189 (1959)

- (94) W. Dietze, M. Miller und E. Amberger, Elektron Technology, 3, 73 (1970)
- (95) P. Rauh, priv. Mitteilung
- (96) C.A. Brown und A.W. Laubengayer. J.Am.Chem.Soc., 77, 3699 (1965)
- (97) K. Niedenzu und J.W. Dawson, Inorg.Synth., 10, 139 (1967)
- (98) L.F. Holmstedt und D.T. Haworth, J.Am.Chem.Soc., 82, 89 (1960)
- (99) E.M. Fedneva und I.V. Kryukova, Russ.J.Inorg.Chem., 10(9) 1151 (1965)
- (100) W.M. Thornton in: "Handbuch der analytischen Chemie", Fresenius-Jander Ed., Band IVb, S.34ff, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1957)
- (101) ASTM-Kartei 6-0642 (Baettle und Versnyder, Trans.ASM, 45, 397 (1953))
- (102) ASTM-Kartei 8-118 (Paretzkin, Polytechnical Inst. of Brooklyn (1956))
- (103) J.M. Buerger, "Crystal Structure Analysis", John Wiley & Sons Inc. New York (1967)
- (104) G. Will, Acta Cryst., 23, 1071 (1967)
- (105) J.D. Cooper, T.C. Gibb, N.N. Greenwood und R.V. Parish, Trans.Faraday Soc., 60, 2097 (1964)
- (106) L. Pauling, Proc.Roy.Soc., A 196, 343 (1949)
- (107) L. Pauling und R. Kiessling, J.Elektrochem.Soc., 98, 518 (1951)
- (108) V.S. Nespor und G.V. Samsonov, Russ.J.Inorg.Chem., 4, 893 (1959)
- (109) J.H. Murib, D. Horvitz und C.A. Bonecutter, Ind.Eng. Chem.Prod.Res.Develop., 4(4), 273 (1965) zit. nach CA 64, 2999e (1966)
- (110) H.E. Carlton, J.H. Oxley, E.H. Hall und J.M. Blocher jr., 2.Int.Conf.on Chem.Vap.dep., 209ff (1970)
- (111) I. Hinz und H. Wirth, in: "Boron-Preparation, Properties and Applications, Ed. G.K. Gaulé, Plenum Press, New York S.9ff (1965)
- (112) H. Ginsberg in: siehe Zit. (100), Band IV b, S.87-89
- (113) Meyer und Pawletta in Zit. (100), Band V b, S.181ff
- (114) D.A. Brewster in Zit. (100), Band III a, S.100-101, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1971)

- (115) T. Renner, Ang.Chem.,69,478(1957)
- (116) G. Cavell und H.C. Clark, J.Am.Chem.Soc.,84,2692(1962)
- (117) G. Sheldrick, Programmsystem, adaptiert von H. Üser
TU Darmstadt, BRD (1972)
- (118) P. Ehrlich, Z. anorg. Chem.,259,1(1949)
- (119) L.H. Andersson und R. Kiessling,Acta Chem.skand.,4,
160(1950)
- (120) L. Brewer, D.L. Sawyer, D.H. Templeton und C.H. Dauben,
J.Am.Ceram.Soc.,34,173(1951)
- (121) T. Bjurström,Ark.Kemi Min.Geol.,A,11,No.5 (1933)
- (122) P.M. Kunzmann, Dissertation, Cornell University, USA (1973)
- (123) K.H. Kossobutzki, Dissertation, Bonn (1973)
- (124) J. D'Ans und E. Lax, "Taschenbuch für Chemiker und
Physiker", Band I, S. 80ff, 3.Auflage, Springer Ver-
lag Berlin-Heidelberg (1967)
- (125) G.H. Stout und L.H. Jensen, "X-Ray Structure Determi-
nation", S.175 ff, The Macmillan Company, Collier-Mac-
millan Limited, London (1968)
- (126) dito S.96 ff
- (127) ASTM-Kartei 8-121 (Paretzkin, Polytechnic Inst. of
Brooklyn (1956)
- (128) K.E. Spear und P.W. Gilles, J. High Temp. Sci.,1,86
(1969)
- (129) H.J. Simons und M.G. Powell, J.Am.Chem.Soc.,67,75(1945)

Lebenslauf

Am 18.2.1946 wurde ich als Sohn des Baustoffkaufmanns Hartmut Polborn und seiner Ehefrau Herta, geb. Reischle in München geboren. Die Schulzeit beendete ich 1965 mit dem Abitur am Luitpold-Gymnasium München.

Ab Wintersemester 1965/66 studierte ich Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München. Im Winter 1968/69 setzte ich meine Studien in Edinburgh, Schottland, fort. Im Dezember 1970 legte ich die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab und begann anschließend meine Arbeiten bei Prof. Dr. E. Amberger. Im Februar 1972 beendete ich meine Diplomarbeit, ab April 1972 war ich mit der Durchführung der vorliegenden Dissertation beschäftigt.

